

SÉRIE A
N° D'ORDRE : 6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGENIEUR-DOCTEUR

PAR

Adrien KARL

1^{re} THÈSE. — *Contribution à l'étude de certains Minerais radioactifs et à leurs traitements industriels.*

2^e THÈSE. — *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le **6 MAR 1932** devant la Commission d'examen.

Président: M^{me} CURIE

Examineurs: { MM. URBAIN
AUGER

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1932

SÉRIE A
N° D'ORDRE : 6

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Adrien KARL

1^{re} THÈSE. — *Contribution à l'étude de certains Minerais radioactifs et à leurs traitements industriels.*

2^e THÈSE. — *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

Président : M^{me} CURIE

Examineurs : { MM. URBAIN
AUGER

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Profess. ur*, Physique du globe.
Doyen honoraire.. M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉBOUARD.
E. PICARD.
Remy PERRIER.

Professeurs

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
N. Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND.. Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des trans-
formations.

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD ... Botanique.
Léon BERTRAND ... Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH ... Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN .. Théories physiques.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM ... Botanique.
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P.C.N.).
A. GUILLIERMOND.. Botanique (P.C.N.).

E. PÉCHARD ... Chimie (Enseigt P.C.N.).
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD ... Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY .. Pétrographie.
A. DEREIMS ... Géologie.
H. MOUTON ... Chimie physique.
L. DUNOYER ... Optique appliquée.
M. JAVILLIER ... Chimie biologique.
A. DEBIERNE ... Radioactivité.
ROBERT-LÉVY ... Zoologie.
E. DARMOIS ... Physique.
G. BRUHAT ... Physique.
F. PICARD Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
L. JOLEAUD Paléontologie.
M. FRÉCHET ... Calcul des Probabilités et
Physiques mathémat.

M^{me} RAMART-
LUCAS Chimie organique.
BÉGHIN Mécanique théorique des
fluides.
FOCH Mécanique expérimentale
des fluides.
PAUTHENIER ... Physique (P. C. N.).
VILLEY Mécanique physique et
expérimentale.
DE BROGLIE ... Théories physiques.
LABROUSTE ... Physique du Globe.
FREUNDLER ... Chimie (P. C. N.).
PRENANT Zoologie.
P. JOB Chimie générale.
CHRÉTIEN Optique appliquée.

Secrétaire A. PACAUD



A

MONSIEUR **Georges URBAIN**

Membre de l'Institut



*Hommage de vive reconnaissance et de profonde
affection.*

Première Thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE CERTAINS MINERAIS RADIOACTIFS
ET A LEURS
TRAITEMENTS INDUSTRIELS**



PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

§ 1. — AVANT-PROPOS. — Les études dont il sera question sont relatives à un certain nombre de minerais provenant du sol de la France ou des gisements de Madagascar.

La valeur industrielle des minerais ou des produits qu'ils peuvent fournir, n'entre pas dans le cadre de ces études ; cependant elles permettent de supposer, que dans des conditions économiques favorables l'exploitation de gisements actuellement délaissés pourrait être envisagée, par l'adaptation de méthodes d'élaboration spécialement établies.

§ 2. — HISTORIQUE. — J'ai exposé au Congrès de Chimie industrielle de 1922 la situation de l'industrie du radium en France (1). Depuis cette époque, celle-ci n'a pas été beaucoup modifiée. En voici un rapide exposé :

Jusqu'en 1916, la France est la principale productrice de radium. Les usines de Nogent-sur-Marne, de Saint-Denis, traitent les carnotites du Colorado, l'usine de Gif (Seine-et-Oise) les pechblendes de Cornouailles. Le gouvernement autrichien, à San Joachmisthal, fabrique peu et n'exporte pas. En Allemagne et aux Etats-Unis, la production est très faible.

La production française dans les six premiers mois de 1914 est voisine de 12 grammes de bromure de radium (2). L'Allemagne, les Etats-Unis, l'Amérique du Sud, la Russie, la Belgique, achètent le Radium en France.

Durant les hostilités, l'Allemagne ne pouvant produire de radium développe la fabrication du mésothorium qui lui est

(1) A. KARL, *Chimie et Industrie*, vol. 8, N° 3, sept. 1922.

(2) Elle avait été de quelques décigrammes en 1904.

nécessaire pour ses hôpitaux et ses produits radioluminescents. En même temps la production du radium prend naissance aux Etats-Unis, à Denver et à Pittsburg.

Dès 1913, le « Bureau des Mines » avait mis à l'étude avec la collaboration des laboratoires des Instituts Scientifiques officiels, non seulement les gisements radioactifs, mais encore les méthodes propres à l'analyse des carnotites, à leur traitement, en vue de l'extraction du radium, du vanadium et de l'uranium, et leurs applications, en particulier, les préparations et les propriétés des ferro-alliage (1).

Pendant la guerre, nos fabrications ont été gravement atteintes dans leurs approvisionnements en minerais, charbon et réactifs, alors que les demandes en produits pour les besoins de la défense nationale allaient en augmentant.

Vers cette époque de nouvelles prospections aboutirent à la mise en valeur des gisements du Katanga (Congo Belge) et la création de l'industrie du radium en Belgique.

La richesse de ces gisements, tant par la teneur élevée du minerai que par son tonnage amenèrent la stagnation d'abord et l'arrêt complet ensuite des autres usines.

Ainsi, depuis 1904, année de sa création en France, avec l'ouverture de l'usine de Nogent-sur-Marne par Armet-de-l'Isle, l'industrie du radium émigre vers 1915 aux Etats-Unis pour ensuite revenir en Belgique. A chacun de ces transferts, la capacité de production des usines, va en augmentant.

A cette production croissante, correspond également un écoulement plus grand du radium par suite de son emploi en doses de plus en plus massives dans la thérapeutique.

La recherche des gisements de radium et l'étude des traitements industriels de nouveaux minerais présente donc un intérêt pratique.

(1) Bureau des Mines (Department of the Interior), A preliminary report on Uranium, Radium and Vanadium, 1913.

*
**

GENERALITES. — On connaît depuis longtemps des gisements de radium en France. Les essais d'exploitation qui ont été tentés jusqu'ici ne sont pas très encourageants. Par contre,

Années	Betafite	Euxénite Monazite, etc.	Terres, urani- fères. Terres rares	Observations
1908				On découvre quel- ques échantil- lons radioactifs.
1909			500 kg.	
1910			2491 — 570	Mr. Lacroix recon- naît la présence du radium dans la plupart des gisements de bé- ryl.
1911			29134 — 500	
1912	11 kg. 150		845 — 569	
1913	5000 — 180		103 —	
1914	8861 — 980	105 kg.		
1915	1209 —	60 — 721		
1916	1229 — 500	195 —		
1917	7280 —			
1918				
1919	10 — 146			
1920	5149 — 300		2501 — 400	
1921	5840 — 730		4172 —	
1922	15173 — 923	30 —	37 — 420	
1923	14939 — 528	180 — 300		
1924	4956 — 016	9832 — 437		
1925	5529 —	904 —		
1926	2246 —			
1927	158 —			Dont 3 kgs. pour la France.
1928				
1929				155 kgs. pour U.S.A.
1930	(jusqu'en juil.)			

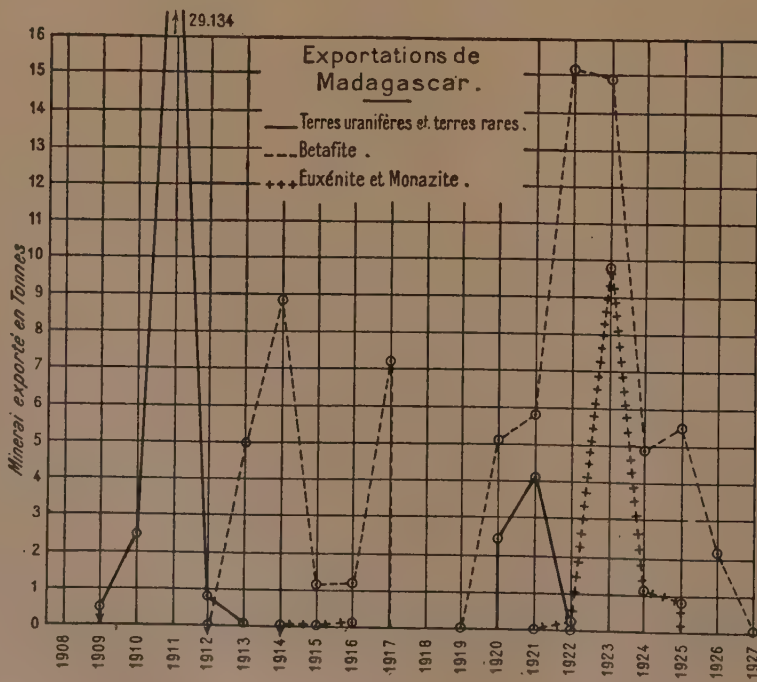


FIG. 1 ET 2

Madagascar offre des ressources réelles, mais sous forme de minerais complexes dont le traitement industriel présente certaines difficultés.

Des essais furent cependant tentés, ainsi que le montre la statistique d'exportation (page 11).

A partir de 1926, on peut dire que l'exportation de minerais radioactifs de Madagascar est complètement suspendue. Ceci correspond à l'arrêt des usines de radium françaises.

Cette statistique indique que des essais ont été faits pour traiter la betafite de préférence aux autres minerais puisque le total des exportations se répartit comme suit :

Betafite	87.730 kg. 307
Euxénite, Monazite, etc.....	12.567 kg. 458
Terres Uranifères — Terres Rares	39.285 kg. 459

Soit au total 139.583 kg. 224

Jusqu'à la création de l'usine du Radium Belge et à part la petite exploitation de San Joachimsthal en Autriche, les minerais généralement préférés par les techniciens furent l'autunite et la carnotite.

L'autunite est un phosphate d'uranium et de calcium.

La carnotite est un urano-vanadate de potassium.

Ces deux minéraux sont d'origine secondaire, ils résultent de l'altération de minéraux dits primaires.

Les minéraux primaires, sauf ceux du groupe de la pechblende et en particulier ceux de Madagascar, sont de nature chimique complexe. Les acides rares et des terres rares, que le thorium accompagne souvent, entrent dans leur composition.

Les minéraux secondaires sont des espèces chimiques simples et mieux définies que les minéraux primaires. Par suite de leur mode de formation, dont il sera question ultérieurement, ils ne contiennent le thorium qu'en proportions très faibles, l'uranium est leur base fondamentale.

On sait que le mécanisme des transformations radioactives

l'uranium donne naissance à des dérivés formant une famille dont le radium est l'un des membres.

Les minéraux d'uranium sont donc radifères. Avec le temps il s'établit un équilibre entre l'uranium et ses produits de désintégration et le rapport $\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$ devient constant. Dans les minéraux anciens inaltérés la valeur de ce rapport est environ $3,4 \times 10^{-7}$; elle est inférieure à ce chiffre dans les minéraux d'origine récente, ce qui permet dans une certaine mesure d'évaluer l'âge du minéral.

Le thorium est le premier élément d'une autre famille radioactive dont l'un des membres est le mésothorium. Le mésothorium est comme le radium, un produit dont le rayonnement est utilisé en médecine. Mais sa vie relativement courte, en comparaison de celle du radium, lui donne une valeur moindre et même abaisse dans de fortes proportions la valeur du radium, lorsqu'ils sont mélangés l'un à l'autre.

L'industrie recherche de préférence les minerais ne contenant pas de thorium, ce qui est le cas des minerais secondaires, parce que le radium que l'on peut en extraire est exempt de mésothorium.

Le radium et le mésothorium sont des éléments isotopes, c'est-à-dire, chimiquement inséparables.

Les minerais secondaires sont très facilement attaquables par les acides et en particulier par l'acide chlorhydrique, qui amène en solution à la fois l'uranium et le radium. Ainsi, en une seule opération on élimine la partie inutile, c'est-à-dire la gangue siliceuse, pour mettre, sous une forme avantageuse et d'un traitement facile, la faible proportion de matière utile donnant le radium exempt de mésothorium.

Ceci justifie la préférence de l'industrie pour ce genre de minerais. Mais, à cet avantage, s'offre un inconvénient : à part des échantillons fort rares, la majorité des minerais couramment extraits présentent une teneur en urane qui varie de 0,5 à 3 %.

Pour être utilisables, de tels minerais doivent être d'une extraction facile, ne pas nécessiter de traitements mécaniques compliqués et, si possible, doivent être enrichis ou traités près du lieu d'extraction. (C'est le cas des mines du Portugal. Ce fut aussi celui des mines du Colorado.) Les sources de produits chimiques ou d'énergie pour l'alimentation des usines ne doivent donc pas être trop éloignées des lieux d'exploitation.

A Madagascar, les minerais du type primaire paraissent relativement abondants, ils s'y présentent sous des espèces très variées. En général, leur teneur en uranium est très nettement supérieure (10 à 30 %) à celle des autunites ou des carnotites commerciales (1,5 %). Dans la statistique d'exportation qui a été indiquée plus haut, on les a divisés en trois catégories : les bétafites, les euxénites et monazites, les terres uranifères et terres rares.

Cette classification a été donnée par le Service des Mines. Elle correspond à des qualités industrielles différentes.

Les bétafites sont sensiblement exemptes de thorium.

Les euxénites et les monazites sont thoriées.

Les terres uranifères sont des minerais secondaires, on y a joint les minerais de terres rares, qui sont radioactifs ou non.

En supposant que la bétafite soit un minerai rare, il n'est pas possible d'en dire autant de l'euxénite ou de quelques minerais analogues que l'on rencontre dans tous les gisements de béryl.

A l'utilisation de ce minerai s'oppose un argument d'une certaine valeur. L'euxénite renferme du thorium, le radium que l'on peut en extraire sera obligatoirement accompagné de mésothorium. Dans le produit extrait le radium domine. Ce mélange est quelquefois utilisé à la préparation des sulfures radioluminescents, dont la durée est très limitée. Les produits fabriqués à partir de l'euxénite auraient dans ce cas une application logique.

L'extraction de l'euxénite pourrait se justifier à condition

de mettre au point une méthode de traitement industrielle, simple et peu coûteuse.

La bétafite a été préférée à l'euxénite parce qu'elle est peu thoriée et que son traitement chimique présente moins de difficultés, à cause de sa solubilité dans l'acide chlorhydrique lorsqu'elle est pure et fortement altérée.

CHAPITRE II

§ I. — DOSAGE DU RADIUM DANS LES MINERAIS. — Le dosage du radium se fait ordinairement par la méthode de l'émanation décrite par Mme Curie en 1910 (1).

Le radium, le thorium, l'actinium dégagent d'une façon continue et spontanée des gaz radioactifs que l'on nomme émanations et qui se détruisent en peu de temps suivant une loi exponentielle, en engendrant de nouveaux corps radioactifs.

La vie moyenne pour l'émanation du thorium, est égale à 79 sec., à 5,5 sec. pour celle de l'actinium et à 5,55 jours pour celle du radium.

Il est possible de doser le radium par la mesure du rayonnement de son émanation en connaissant la loi suivant laquelle celle-ci s'accumule dans un sel de radium.

Pour effectuer un dosage on amène le radium en solution par une méthode convenable. On introduit dans un barboteur cette solution, on y fait passer un courant d'air qui a pour effet d'entraîner l'émanation contenue. On ferme avec soin l'appareil en notant l'heure et le jour. Après un temps d'accumulation plus ou moins long, que l'on estime d'après une évaluation approximative de la richesse de l'échantillon, on relie le barboteur à un condensateur formé par un cylindre métallique étanche et une électrode intérieure, isolée électriquement, en communication avec un électroscope de mesure. Après avoir fait le vide dans le cylindre, on aspire lentement l'émanation nouvellement formée, en faisant passer de l'air dans la solution. On ferme les robinets du cylindre et l'on attend que, par suite de l'évolution radioactive, le courant atteigne sa

(1) M^{me} CURIE. *Traité de Radioactivité*. Paris 1910.

valeur maximum. On mesure alors la vitesse de décharge de l'électroscope. La quantité de radium contenue dans la solution se déduit de cette mesure par une formule qui fait intervenir le temps d'accumulation, la vie moyenne de l'émanation et une constante d'étalonnage de l'appareil utilisé.

Dans les études qui vont suivre, j'ai employé plusieurs méthodes de traitement analytiques pour amener le radium en solution.

L'émanation entraînée de ces solutions par un courant d'air, après une période d'accumulation convenable, a été mesurée dans des condensateurs au moyen d'un électroscope de Laborde.

Les cylindres ont été étalonnés à différentes reprises, à l'aide d'un échantillon d'autunite du Tonkin, étudié à l'usine Armet de Lisle par Pierre RAZET, et dont la teneur en $U^3 O^8$ est de 31,57 %, soit : 26,74 % d'uranium et 69,3 milligrammes de radium par tonne.

Un gramme de ce minerai en solution chlorhydrique, après une accumulation d'un mois, donne une quantité d'émanation qui correspond à un temps de 30'' pour le passage de la feuille de l'électroscope entre les repères du micromètre; ce qui permet des mesures d'une précision suffisante pour les analyses qui seront indiquées dans la suite. J'ai, d'ailleurs, attaché plus d'importance à la comparaison des valeurs relatives des résultats, qu'à leur valeur absolue, puisque l'un des buts de ce travail est de comparer des procédés de traitements et des rendements industriels.

Les minerais secondaires étant fréquemment solubles dans les acides, on peut doser directement le radium dans une telle solution. Il n'en est pas de même pour les minerais primaires qui sont insolubles dans les acides.

Dans une partie de cette étude, j'ai fait l'analyse de minerais primaires qui par leur origine renfermaient fréquemment des pyrites et des mispickels. L'attaque de ces sulfures par les

acides provoquait la séparation partielle ou totale du radium dans le résidu insoluble.

J'ai utilisé dans ce cas le processus suivant : le minéral ou les produits de sa concentration mécanique, sont finement pulvérisés puis mélangés en pâte avec une solution de chlorure de baryum dans une capsule de platine. On y ajoute de l'acide fluorhydrique et un peu d'acide sulfurique. Par évaporation au bain-marie, puis au bain de sable, une grande partie de la silice est chassée. Le résidu est fondu avec du carbonate sodico-potassique et repris par l'eau. Les carbonates lavés et filtrés sont dissous dans l'acide chlorhydrique et mis en barboteur qui est scellé, après accumulation, l'émanation de radium est dosée.

§ 2. — DOSAGE DU RADIUM DANS LES MINÉRAIS PRIMAIRES CONTENANT DES ACIDES RARES. — 1° Au début de ces études, j'ai utilisé, pour le dosage du radium dans ces minerais, les séparations analytiques suivantes :

Un à deux grammes de minéral sont humectés, dans une capsule de platine avec une solution de chlorure de baryum. La capsule est chauffée au bain-marie jusqu'à sec. On y ajoute 10 à 12 grammes de bisulfate de potassium et porte à fusion au rouge, après attaque, reprises par l'eau et désagrégation, on fait bouillir, puis on laisse au bain-marie pour rendre le précipité plus compact. La matière est filtrée. La liqueur est rejetée, ou utilisée pour le dosage de l'uranium. La partie insoluble est lavée pour éliminer le plus possible des sulfates solubles. Le filtre est séché, calciné et pesé.

Le produit de la calcination est pulvérisé au mortier d'agate, puis pesé et fondu au creuset de platine avec du carbonate sodico-potassique. On reprend par l'eau. Les carbonates et les oxydes insolubles sont filtrés, lavés à l'eau bouillante et dissous dans l'acide chlorhydrique purifié par mesure de précaution par addition d'un peu de chlorure de baryum. Les acides rares

restent insolubles (1). Ils sont lavés, les eaux filtrées sont mises dans un barboteur pour le dosage du radium par la méthode de l'émanation.

2° Une excellente méthode de dosage de ces minerais a été publiée en 1925 par Mme CURIE (2). Elle consiste à attaquer le minerai finement pulvérisé mélangé intimement avec du sulfate de baryum par 6 ou 8 fois son poids de bisulfate de potassium. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on filtre. Le précipité qui contient les sulfates de baryum-radium et les acides rares est lavé, détaché humide du filtre et traité par l'acide fluorhydrique dilué, dans une capsule de platine. Les acides rares entrent facilement en dissolution, laissant insoluble le sulfate de baryum radifère. Comme un peu de radium peut passer dans la liqueur, on y ajoute du chlorure de baryum et de l'acide sulfurique, le sulfate qui précipite contient tout le radium qui reste à recueillir. Les sulfates de baryum radium sont transformés en carbonates par ébullition avec une solution concentrée de carbonate de sodium. Après lavage, les carbonates alcalino-terreux sont dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et cette dissolution concentrée est introduite dans un barboteur. On dose ensuite par la méthode habituelle qui a été décrite précédemment.

Il est nécessaire de s'assurer que le résidu de l'évaporation de la solution fluorhydrique est inactif. Le carbonate de baryum radifère doit être complètement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

La méthode permet de faire les dosages sur un à deux grammes de minerai, elle permet de déterminer facilement à 1 pour cent des teneurs de 10^{-6} à 10^{-8} de radium par gramme de minerai. Ces résultats ne peuvent être obtenus avec la méthode précédente cependant beaucoup plus longue à cause des filtrations et des lavages.

(1) S'ils sont très abondants, ils sont traités une seconde fois par fusion au carbonate sodico-potassique.

(2) M^{me} CURIE C. R., 19 janvier 1925. T. 180, p. 208.

Cette méthode n'avait pas été publiée lorsque j'ai entrepris ces études.

§ 3. — DOSAGE DU RADIUM DANS LES MINERAIS INSOLUBLES DANS LES ACIDES. — Comme l'industrie exige des essais rapides qui, à défaut d'une grande précision doivent donner des résultats comparables et qu'il est utile que les analyses puissent être exécutées par des aides de laboratoire, j'ai cherché à élaborer une méthode qui n'exige pas de séparation chimique ; elle est basée sur les considérations suivantes (1) :

Le bisulfite de potassium attaque par fusion les minerais primaires de Madagascar, mais il dissout également le sulfate de baryum. Le produit fondu et parfaitement limpide si le minerai ne renferme pas de silice.

Cette matière maintenue à l'état de fusion peut abandonner l'émanation du radium par entraînement à l'aide d'un courant d'air comme cela s'est pratiqué ordinairement sur les solutions aqueuses. L'émanation introduites par aspiration dans un condensateur est ensuite mesurée comme à l'ordinaire (2).

Les premiers essais ont été faits avec du sulfate de baryum-radium industriel, sur lequel on avait exécuté un dosage après fusion au carbonate de sodium et reprise par l'acide chlorhydrique des carbonates lavés.

La teneur en radium est de 48,4 mgr. par tonne.

0 gr. 687 de sulfate ont été traités dans une capsule de platine

(1) A. KARL, C. R., 19 nov. 1923. T. CLXXVII, p. 1036. *Bull. Soc. Chim.* 1924. T. 35; p. 453. *Bull. Mines Madagascar*, 1924, p. 142.

(2) Le dosage du radium dans les matières en fusion, a été publié par J. JOLY (*Phil. Mag.*, vol. XXII, série 6, 1911, p. 134). L'auteur fait fondre des roches avec des carbonates alcalins, des borates alcalins ou de l'acide borique, dans un creuset de platine entouré d'un four électrique spécial, qui permet la fermeture étanche du creuset. L'émanation est entraînée par les gaz qui s'échappent de la masse pendant la fusion, puis extraite par aspiration et recueillie dans un condensateur de mesure.

Ce mode de dosage a été appliqué à la mesure du radium dans les roches et, en particulier, dans les silicates. L'opération est faite directement sur la roche pulvérisée, sans fusion préalable. L'auteur n'indique pas que deux dosages successifs puissent être faits sur la même préparation.

tarée, par 15 gr. de bisulfate de potassium, en chauffant modérément pour éviter la volatilisation trop rapide de SO_3 . Comme une partie du sulfate alcalino-terreux restait insoluble dans le bisulfate alcalin, on a ajouté ce sel par fraction de 1 gramme, à la matière fondue.

Pour obtenir une masse parfaitement limpide, il fallu ajouter 9 grammes de bisulfate. A ce moment, on chauffe plus fort pour éliminer le plus possible d'anhydride sulfurique, sans atteindre cependant la séparation des sulfates alcalino-terreux. On a mis au total 24 gr. de bisulfate de potassium.

La solubilité du sulfate de baryum-radium dans le bisulfate fondu est donc de :

$$\frac{0,687 \times 100}{24} = 2,86 \%$$

Ceci n'est, bien entendu, qu'un ordre de grandeur, puisque le bisulfate de potassium du commerce n'a pas une composition bien définie et qu'il a été décomposé partiellement.

Après refroidissement, le produit s'est détaché spontanément de la capsule de platine. Son poids a été déterminé. Il a été fragmenté. Une partie aliquote a été introduite dans un tube de verre pyrex, dans lequel la matière fut portée à la fusion, le tube étant obturé par un bouchon de caoutchouc traversé par deux tubulures en verre pyrex, dont l'une plongeait dans le liquide et l'autre servait à l'aspiration de l'air, comme dans un barboteur ordinaire.

Cette aspiration faite à la trompe permet de purger la matière fondue de l'émanation de radium. Le tube est abandonné après refroidissement, pendant le temps jugé convenable pour l'accumulation de l'émanation. (Il est à noter qu'avec ce dispositif, les pertes possibles en émanation sont à négliger, puisque l'accumulation se fait dans une matière solide.) Pour faire la mesure, on relie le tube au condensateur en intercalant un tube de chaux sodée qui arrête les vapeurs d'anhydride sulfurique.

Le premier tube qui fut préparé dans ces conditions a donné une série de mesure très discordantes.

Teneur du produit 48,4 mgr. de radium, par tonne :

I	mesure	90,04
II	»	64,2
III	»	56,6
IV	»	51,8
V	»	48,7

Ces cinq mesures ont été faites successivement sur le même tube. La période d'accumulation était de 48 heures. La matière refondue était traversée par le courant d'air aspiré par le condensateur et le tube refermé immédiatement. On remarque que les différentes valeurs obtenues se placent sur une courbe régulière. Ceci montre que l'émanation est entraînée difficilement dans cette dissolution. A la longue, on finit quand même par épuiser la matière par des passages répétés de bulles d'air.

Il n'était pas possible de diminuer la viscosité du milieu par élévation de température sans risquer de faire fondre le tube de verre pirex. (Ramollissement à 700°.) J'ai donc abaissé la température de fusion du mélange en y ajoutant du sulfate de sodium.

J'ai employé pour cela un mélange renfermant : 70 % de SO^4K^2 et 30 % de SO^4Na^2 .

En raison d'un excès d'anhydride sulfurique provenant du bisulfate, ce mélange donnait encore des fumées assez abondantes à 700° et il était difficile de les arrêter entièrement par la chaux sodée. J'ai ajouté du sulfate de lithium afin d'obtenir un nouvel abaissement du point de fusion, pour que le mélange des trois sulfates, avec excès de SO^3 , puisse être fondu en atteignant un degré de fluidité tel que l'émanation soit entièrement entraînée par le courant d'air et pour que les vapeurs d'anhydride sulfurique se dégagent le moins possible.

L'expérience montre que le mélange suivant donne de bons résultats :

SO^4KH	10	grammes
SO^4Na^2	3	»
SO^4Li^2	2	»

Le bisulfite de potassium du commerce perd environ 54 % de son poids d'eau et d'anhydride sulfurique au cours des fusions, de sorte que le mélange des sulfates restant est sensiblement équimoléculaire. Un tel mélange contient :

SO^4K^2	42,4 %
SO^4Na^2	30,7 %
SO^4Li^2	26,8 %

Son point de fusion est 400° environ, et à 600° il est parfaitement fluide.

Des mesures faites sur un même tube, avec le sulfate de baryum-radium, déjà étudié, dont la teneur est de 48,4 mgr. de radium par tonne, ont donné :

I	48,9
II	48,5
III	48,5

Le tube s'est ensuite félé au refroidissement.

Comme cet accident s'est produit plusieurs fois, j'y ai remédié en inclinant fortement le tube pendant qu'il se refroidit, afin que la matière ne se solidifie pas en bloc dans le fond, mais sous la forme d'un coin.

Cette disposition facilite également la fusion ultérieure.

*
* *

La méthode fut ensuite appliquée à des minerais de radium de Madagascar.

Les bétafites et euxénites de Madagascar sont facilement attaquées par le bisulfite de potassium en fusion, en poussant température jusqu'au rouge et en opérant sur un minerai très bien pulvérisé, la dissolution se fait rapidement. Cependant, il est assez fréquent qu'il reste du zircon ou des silicates insolubles.

Pour doser le radium par la méthode décrite précédemment, il importe d'éliminer ce résidu qui augmente la viscosité du mélange fondu et retient de l'émanation occluse.

Des essais systématiques ont été faits sur l'euxénite.

Le minerai est finement pulvérisé, puis traité directement par le bisulfate, comme il a été dit. Après attaque, la matière est additionnée de sulfate de sodium et de lithium (conformément aux proportions déjà indiquées).

1 gramme de minerai
10 grammes de bisulfate

et après attaque :

3 grammes $\text{SO}^4 \text{Na}^2$
2 grammes $\text{SO}^4 \text{Li}^2$

Un autre échantillon du même minerai est traité d'abord par HF dans une capsule de platine, additionné de quelques gouttes de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, puis évaporé à sec.

Le résidu est repris par le bisulfate et les autres sulfates alcalins comme le précédent .

Les mesures ont donné :

1 ^{er} essai (avec Si O ²)	2 ^e essai
27,2 mgr. de Ra. par tonne	29,22 mgr. de Ra. par tonne
25,3 » » » »	29,08 » » » »
26,7 » » » »	29,14 » » » »

Les trois mesures de chacun des essais ont été faites sur le même barboteur, qui a été refermé après chaque extraction et laissé au repos pour permettre une accumulation convenable de l'émanation.

*
**

Les expériences suivantes ont été faites en vue de déterminer la précision des résultats obtenus.

Plusieurs attaques ont été faites sur des prises différentes de trois échantillons pulvérisés finement et homogénéisés. Les résultats sont exprimés en mgr. de radium :

Echantillons	I	II	III
Dosage 1	61	59,2	52,07
» 2	58,1	58,3	50,6
» 3	57,8	58,6	47,3
» 4	58,3	58,2	51,4
Moyennes :	58,8	58,57	50,34
Erreur :	5,44 %	1,7 %	9,48 %
			2,92 en rejetant le 3 ^e résultat.

La précision que l'on obtient ainsi est suffisante pour une méthode d'analyse rapide.

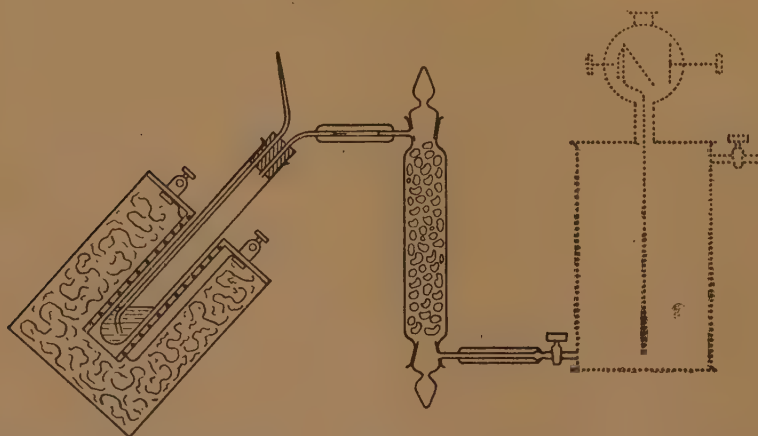


FIG. 3

Pour préparer un barboteur renfermant un produit destiné au dosage, il faut environ deux heures après lesquelles il sera nécessaire de laisser l'émanation du radium s'accumuler pendant un temps suffisant pour pouvoir l'entraîner dans un condensateur et effectuer la mesure.

Ces essais conduisent au mode opératoire suivant :

MODE OPERATOIRE. — La matière (bétafite, euxénite ou autres minerais analogues, ou encore des sulfates radioactifs obtenus en cours de fabrication) est très finement pulvérisée au mortier d'agate. On en pèse un gramme par exemple dans une capsule de platine tarée.

Le minerai est traité par quelques centimètres cubes d'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique. Il se produit un échauffement. L'élimination de la silice se fait au bain-marie, puis on évapore l'excès d'acide au bain de sable, en chauffant jusqu'à siccité.

On y ajoute 10 grammes de bisulfate de potassium et l'on chauffe en maintenant la flamme par dessus, ce qui évite la mousse et les projections. On termine l'attaque en chauffant la capsule par le fond. La température est élevée progressivement jusqu'au rouge ; on élimine ainsi la majeure partie de l'anhydride sulfurique. On arrête le chauffage lorsque les fumées deviennent peu abondantes.

Après refroidissement, on ajoute 3 grammes de sulfate de sodium et 2 grammes de sulfate de lithium desséchés. La capsule est chauffée à nouveau jusqu'à fusion complète de la masse, que l'on agite pour la rendre homogène.

On laisse refroidir dans un dessiccateur garni d'acide sulfurique. Généralement le produit de la fusion se détache d'un seul bloc de la capsule. Il est bon de la recouvrir d'un verre de montre avant que la masse soit complètement refroidie, parce qu'il peut arriver que celle-ci se brise et que de petits fragments soient projetés hors de la capsule. On pèse la capsule avec son contenu. On introduit une partie aliquote de la matière fondue, dans le tube pyrex qui doit servir de barboteur, auquel sera adapté un bouchon de caoutchouc portant un tube plongeant et un tube de dégagement en verre pyrex.

Les dimensions du barboteur sont :

Tube extérieur	{	Diamètre extérieur	20 mm.
		— intérieur	17 mm.
Tubes intérieurs ...	{	Longueur	200 mm.
		Diamètre extérieur	4 mm.
		— intérieur	3 mm.

Les deux tubes intérieurs sont légèrement recourbés au-dessus du bouchon.

On fait fondre le produit en chauffant modérément le tube. J'emploie pour cela un petit four électrique, constitué par un enroulement de 5 mètres de fil de Nichrome de 0,5 mm. de diamètre, sur un vase de pile en porcelaine. Le tout est noyé dans le kieselguhr et enfermé dans une boîte de fer blanc.

Lorsque la matière est fluide, on fait passer le courant d'air qui entraîne l'émanation. Après une demi-heure, les tubes de dégagement sont scellés à la flamme. On laisse refroidir en inclinant le tube. Après une durée d'accumulation (variant de 8 jours à un mois), le tube de dégagement est relié à une colonne de chaux sodée (de 100 mm. de hauteur et 10 mm. de diamètre), qui est en communication avec le cylindre condenseur de mesure, où l'on fait le vide. (*Fig. 3.*)

La matière est chauffée à nouveau jusqu'à fluidité convenable, les pointes brisées et l'émanation entraînée par le courant d'air provoqué par aspiration, que l'on règle en agissant sur le robinet du cylindre.

§ 4. — DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS SECONDAIRES. — L'analyse du minerai est faite par traitement à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu au 1/5 (environ 2N). La solution obtenue est filtrée par essorage et le résidu siliceux est lavé à l'eau acidulée. La liqueur contient l'urane, l'alumine, le fer et l'acide phosphorique du minerai. On y ajoute une petite quantité de perchlorure de fer. Puis on neutralise peu à peu par le carbonate de sodium. Le fer et l'alumine sont précipités et entraînent l'acide phosphorique. Un excès de carbonate de sodium est ajouté ; on porte à l'ébul-

lition. L'urane entre en dissolution sous forme de carbonate double d'urane et de sodium. On laisse refroidir. On verse dans une fiole jaugée de 500 cc. et l'on amène au trait. Puis on abandonne pendant 24 heures. On néglige le volume du précipité (1), pour éviter une filtration et un lavage, on prélève le liquide clair qui surnage, dont on mesure un certain volume. L'excès de carbonate de sodium est neutralisé par l'acide chlorhydrique, on en ajoute un léger excès pour transformer en chlorures l'uranate de sodium. L'anhydride carbonique est chassé par une ébullition prolongée et enfin l'uranate de sodium est précipité par addition de soude caustique exempte de carbonate.

L'uranate $U^2O^7 Na^2$ est pesé après calcination.

$$U^2O^7 Na^2 \times 0,7508 = U.$$

$$U^2O^7 Na^2 \times 0,8853 = U^3O^8.$$

§ 5. — DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS PRIMAIRES. — Les méthodes dont il est question ont pour but principal le dosage et la séparation de l'urane et des terres rares.

Un à deux grammes de minerai très finement porphyrisé sont attaqués par dix grammes de bisulfate de potassium dans une capsule de platine. La fusion est prolongée jusqu'à fluidité parfaite de la masse et en s'assurant par agitation que le minéral est complètement attaqué.

Après refroidissement, la masse est reprise par l'eau, au bain-marie, jusqu'à entière désagrégation. Les acides rares restent en grande partie insolubles. On neutralise la solution par le carbonate de sodium dont on ajoute un excès. On porte et on maintient à l'ébullition en agitant constamment pendant quelques minutes. On laisse reposer ensuite pendant 24 heures.

(1) S'il n'est pas trop abondant, dans le cas contraire on essore au bûchner et on lave à l'eau bouillante.

L'urane passe en dissolution à l'état de carbonate double d'uranium et de sodium. Les autres métaux restent en grande partie insolubles sous forme de carbonates ou d'hydroxydes.

La solution est filtrée, le précipité lavé et dans la liqueur on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à acidité. Après ébullition, pour chasser l'anhydride carbonique, on précipite avec de la soude l'uranate de sodium, que l'on sèche et calcine.

Cet uranate après filtration et lavage, est redissous dans l'acide azotique. Un résidu de silice et d'acides rares reste insoluble. On traite de nouveau au carbonate de sodium, puis l'opération est continuée comme précédemment.

L'uranate de sodium est enfin pesé.

§ 6. — DOSAGE DES TERRES RARES DANS LES MINERAIS PRIMAIRES. — Les résidus qui restent sur les filtres des deux traitements au carbonate de sodium sont dissous dans l'acide chlorhydrique. Le précipité d'acides rares est filtré et lavé. La liqueur séparée est traitée par l'acide oxalique, après neutralisation partielle, s'il y a lieu avec de l'ammoniaque. Après un repos de 24 heures, les oxalates de terres rares sont filtrés et lavés. Pour les purifier, on les traite par la soude diluée à l'ébullition. Les eaux-mères sont étendues, on filtre après refroidissement. Les hydroxydes lavés à l'eau chaude sont dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités par l'acide oxalique.

Les oxalates calcinés donnent les oxydes de terres rares qui sont pesés.

SÉPARATION DU THORIUM. — Les oxydes sont dissous dans l'acide azotique et la thorine est précipitée par l'eau oxygénée dans la liqueur rendue presque neutre par addition d'ammoniaque ; après lavage, les terres rares sont précipitées par l'acide oxalique, calcinées et pesées.

§ 7. — DETERMINATION DES POIDS ATOMIQUES DES TERRES RARES. — Pour les recherches qui seront exposées

dans la suite, il était nécessaire de faire les déterminations des poids atomiques moyens des terres rares des minéraux radio-actifs.

La méthode que j'ai utilisée, est la transformation des sulfates anhydres en oxydes, qui est décrite par M. G. URBAIN (1).

Pesant le poids de sulfate anhydre P et pesant le poids correspondant d'oxydes P' on a :

$$\frac{(\text{SO}_4)^3\text{M}^2}{\text{M}^2\text{O}^3} = \frac{\text{P}}{\text{P}'}$$

En remplaçant les symboles par leur valeur numérique :

$$\text{M} = \frac{288 \text{ P} - 48 \text{ P}'}{2 (\text{P} - \text{P}')}$$

Voici le mode opératoire :

Les oxydes provenant de la séparation analytique précédente sont pesés dans une capsule de platine et dissous dans l'acide azotique, puis additionnés d'acide sulfurique. On évapore au bain-marie, puis sur une table chauffante électrique. Lorsque des fumées blanches commencent à se dégager, la capsule est placée dans une plus grande et celle-ci est introduite dans un corps d'obus de 75 coupé en deux formant bain d'air, au fond duquel se trouve un creuset renversé qui sert de support. L'obus est fermé par un couvercle de porcelaine parce d'un trou central, dans lequel plonge un couple thermo-électrique. La température est élevée progressivement jusqu'à 430-450°. Elle est maintenue pendant quatre heures. L'expérience a montré que les sulfates ainsi chauffés ne perdaient plus de poids. Ils sont donc considérés comme anhydres.

La capsule est enfermée dans une boîte de verre bouchée à l'émeri et pesée. Le poids atomique est calculé par la formule précédente.

(1) G. URBAIN, thèse 1899.

RÉSUMÉ

Première Partie. — Chapitre I

La fabrication industrielle du radium a été créée originairement en France. Elle devait utiliser cependant des minerais d'origine extérieure, car elle ne possédait alors aucun gisement. Cette industrie se décentralisa, une dizaine d'années après aux Etats-Unis, dont les gisements prirent un grand développement après la guerre. La découverte de mines plus importantes encore au Congo, attirent définitivement le monopole du radium en Belgique.

Des minerais furent cependant signalés sur différents points du territoire français : à la métropole et surtout à Madagascar. Leur exploitation, malgré quelques efforts, n'eut pas de suites, soit que les minerais fussent trop pauvres, soit que leur traitement fut peu aisé. D'ailleurs, les minerais de Madagascar sont fréquemment souillés de mésothorium, qui abaisse la valeur intrinsèque du radium.

La présente étude est relative au traitement industriel des minerais d'origine française.

Chapitre II

Le dosage du radium des minerais secondaires est fait ordinairement en dissolvant la matière première dans l'acide chlorhydrique, puis en mesurant l'émanation par la méthode de Mme CURIE. Ce mode de dissolution n'est pas applicable aux minerais primaires, qui ne sont pas attaqués par les acides et pour lesquels les séparations chimiques sont longues et déli-

cates. Une méthode de dosage direct a été décrite dans le présent travail, afin de simplifier les opérations. Elle consiste à utiliser comme réactif d'attaque le bisulfate de potassium, mélangé à des sulfates de sodium et de lithium, pour en abaisser le point de fusion. L'opération se fait dans un tube de verre pyrex. qui sert de barboteur. L'émanation entraînée peut alors être dosée suivant les méthodes ordinaires.

Le dosage de l'uranium est fait par la méthode de PATÉRA, qui consiste à séparer l'urane sous forme de carbonate double d'uranium et de sodium, qui ne dissout pas les autres éléments du minéral. On pèse finalement l'uranate de sodium purifié.

Le résidu précédent, de carbonates et d'hydroxydes insolubles, sert au dosage des terres rares. Il est traité par l'acide chlorhydrique. Les terres rares sont séparées de cette solution en les précipitant par l'acide oxalique. Les oxydes provenant des oxalates calcinés, sont pesés.

Le thorium est séparé, au moyen de l'eau oxygénée, de la solution nitrique et neutralisée des oxydes de terres rares.

La détermination des poids atomiques des terres rares a été faite par la méthode des sulfates anhydres et des oxydes, telle que l'a décrite M. URBAIN

CHAPITRE PREMIER

§ I. — LES MINÉRAIS DU SOL DE LA FRANCE. — L'autunite découverte dans la région d'Autun, fut vers 1910 l'objet d'une petite exploitation. On a pu extraire quelques tonnes d'un minerai à très faible teneur.

Cependant, les recherches furent poursuivies avec une certaine activité à Toulon-sur-Arroux, Saint-Symphorien-de-Magnagne, les Riaux en Saône-et-Loire.

Une tonne de minerai trié a permis d'obtenir 1/2 centigramme de radium.

Les autunites ou les chalcolithes semblent être assez répandues sur le sol de la France où leur présence fut signalée par certains prospecteurs.

Ces minéraux furent reconnus dans le Rhône, près de Chessy, dans les granulites de Farérolles, près de Bourg-Lastic (Puy-de-Dôme) et d'Ambert dans la Corrèze. Dans les quartz pseudo-morphiques de Charbonnières-les-Varennnes. Dans les gneiss à fluorines et à barytine de Beaune, près de Limoges, de Saint-Yriex (Haute-Vienne). Dans un filon de quartz pseudo-morphique à Dimengial, près de Saint-Georges-Lagricol (Haute-Loire). Dans la Loire, près de Saint-Bonnet-le-Château, aux Andrès, près Busset (Allier). A la Collaucille, près Corbigny (Nièvre), dans un filon de fluorine et barytine. A la Petite-Bruyère dans un filon de quartz blanc du Bois-du-Luc, commune de Celles. Dans le Tarn, près de Castelnau-de-Brassac. A Lachaux et à Saint-Rémy-sur-Durolle (Puy-de-Dôme). Un gisement de pyromorphite a été exploité à Grury (Saône-et-Loire).

Les phosphates radioactifs se rencontrent donc en Auvergne, dans le Morvan, dans le Limousin et en Bretagne.

§ 2. — ETUDES SUR LE GISEMENT DE SAINT-REMY-SUR-DUROLLE. — J'ai été conduit à étudier plus spécialement un de ces gisements, celui de Saint-Rémy-sur-Durolle. Des travaux de recherches minières importants ont permis d'en faire une reconnaissance assez avancée, qui fut complété par des recherches de laboratoire.

La chaîne du Forez de direction générale N. 45°0, est granitique. Son flanc Ouest est coupé par des filons de quartz triasique assez nombreux ; des mouvements de la fin de la période miocène lui ont donné sa physionomie actuelle. Ceux-ci ont, en même temps, donné naissance à des sources minérales auxquelles on peut attribuer l'origine des minéraux radioactifs secondaires que l'on y rencontre, et qui se trouvent en imprégnation dans les filons de quartz, dont la direction est nettement E.-O.

Le quartz des filons est rarement blanc, il est presque toujours enfumé et quelquefois améthyste, ce qui n'est pas étonnant car il y a presque toujours des mouches de manganèse dans les fissures. La chalcopyrite cristallise également en certains points donnant par décomposition du carbonate, qui colore le quartz en vert. Souvent aussi le mispickel se trouve mélangé aux cristaux de chalcolite et par décomposition produit des taches rouges d'oxyde de fer, qui parfois colore le quartz dans toute son épaisseur.

Le filon de Saint-Rémy-sur-Durolle est encaissé dans le granit, il se prolonge sur une longueur de 800 mètres, au flanc d'une colline, au sommet de laquelle il se termine par un affleurement important.

Vers la base de la colline, ce filon a été suivi par une galerie d'une longueur de 80 m. environ, qui fut coupée perpendiculairement à 50 m. de l'entrée, par une cheminée débouchant à la surface et par un puits d'une vingtaine de mètres de profondeur.

Des recherches en surface sur certains points du filon permi-

rent de faire une étude complète de toute l'étendue du gisement.

J'ai prélevé au cours de ces travaux de nombreux échantillons, qui furent soumis à l'analyse, dont j'exposerai plus loin les résultats.

J'ai fait des essais de traitement sur les portions extraites d'un certain nombre de points, ainsi que des essais d'enrichissement mécanique de minerais plus pauvres.

Les méthodes qui ont ainsi été étudiées peuvent être utilisées pour des minerais analogues de provenance toute autre ; elles sont donc d'application générale.

Lorsque la présence des phosphates radioactifs fut reconnue à Saint-Rémy-sur-Durolle, les recherches conduisirent à la découverte de plusieurs poches. Celles-ci étaient voisines du sol, on put en extraire des minerais radioactifs assez riches. On y remarquait en particulier de la chalcolite et de la soddite. Ces découvertes permettaient de penser que la minéralisation devait se prolonger dans les parties profondes du filon, soit d'une façon continue, soit par des cheminées d'infiltration. Les minerais primaires pouvaient fort bien se trouver dans les parties inférieures du filon et les minerais secondaires dans leur voisinage.

Les travaux souterrains ont montré qu'il n'en était rien ; l'étude que j'ai faite sur place et au laboratoire permet d'établir le mécanisme de la formation de ce gisement, qui sera exposé dans la suite.

Des échantillons ont été prélevés dans les travaux de surface en trois points où le filon affleure. Le premier est à proximité de la cheminée qui rejoint la galerie à la surface du sol ; le second à 300 m. du premier et le troisième à 700 m. du premier, dans la direction Ouest.

L'analyse a donné les résultats suivants :

1^{er} affleurement :

Teneur en radium.....	1,77	milligrammes	par	tonne
—	2,46	—	—	—
—	1,37	—	—	—
—	1,80	—	—	—
—	0,70	—	—	—
—	1,27	—	—	—
Moyenne	1,56			

2^e affleurement :

Teneur en radium.....	1,13	milligrammes	par	tonne
—	1,21	—	—	—
—	1,93	—	—	—
Moyenne	1,42			

3^e affleurement :

Teneur en radium.....	0,13	milligramme	par	tonne
—	0,22	—	—	—
—	0,13	—	—	—
Moyenne	0,16			

En outre, au premier affleurement de petits échantillons choisis et sélectionnés à la main ont donné :

Soddite et Chalcolite.	{	11,6	milligrammes de radium par tonne		
		29,1	—	—	—
		22,6	—	—	—
		11,10	—	—	—
Chalcolite	{	8,6	milligrammes de radium par tonne		
		8,85	—	—	—
		7,50	—	—	—
		6,17	—	—	—

Ces échantillons ne sont mentionnés que pour montrer la forte minéralisation de cette partie du filon. Or, les travaux ayant été poursuivis au même point en creusant dans le filon,

la teneur des échantillons prélevés s'accusa beaucoup plus faible à deux ou trois mètres au-dessous de la surface.

0,11	milligrammes de radium par tonne
0,165	— — — — —
0,46	— — — — —

Moyenne 0,245 milligrammes de radium par tonne

En suivant la cheminée qui aboutit à la galerie, des échantillons ont été prélevés au cours des travaux de forage :

3 m. de profondeur	Teneur	0,07
au point où la cheminée quitte le filon	—	0,05
à la sortie de la cheminée dans la galerie	—	0,05
Niveau de la galerie. . .		

Des échantillons ont été prélevés au cours des travaux de forage du puits, qui se trouve à quelques mètres dans le travers banc et rejoint le filon à 20 mètres de profondeur :

Teneur 0,05

Des échantillons ont été prélevés dans la galerie qui suit le filon au fur et à mesure de l'avancement des travaux. J'indique seulement les résultats des prélèvements de 5 en 5 m.

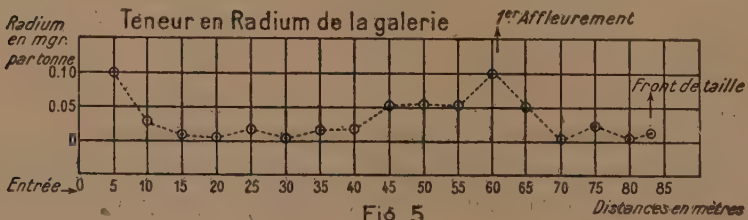
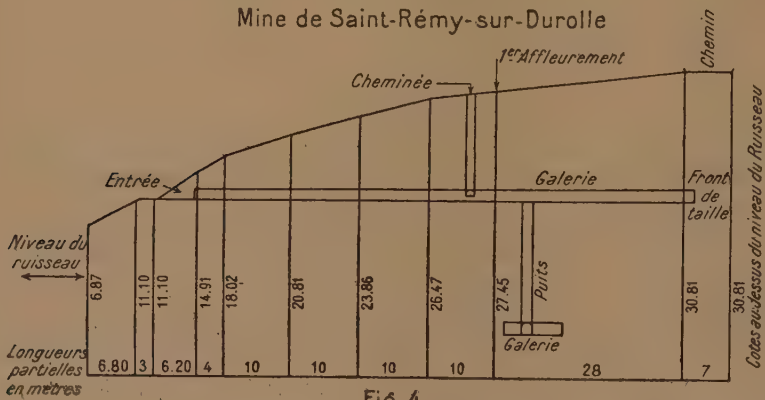
Points de prélèvements..	5 m.	10 m.	15 m.	20 m.	25 m.	30 m.	35 m.	40 m.	45 m.	50 m.	55 m.
Teneurs en mgr. par tonne	0,10	0,06	0,02	0,01	0,03	0,005	0,03	0,035	0,05	0,05	0,05

A 55 m. se trouve l'axe du puits :

Points de prélèvements..	60 m.	65 m.	70 m.	75 m.	80 m.	83 m.
Teneurs en mgr. par tonne	0,10	0,05	0,01	0,04	0,01	0,02

83 m. est le front de taille.

Ces chiffres montrent nettement que l'enrichissement se fait au voisinage de la surface et que les teneurs sont très légèrement croissantes depuis le fond du puits jusqu'au niveau du sol, ce qui représente une différence de niveau de 35 mètres.



En suivant la galerie, on remarque que le point qui se trouve à 5 m. de l'entrée est d'une teneur plus élevée que les suivants, au fur et à mesure que la galerie s'éloigne de la surface du sol. En outre, vers le point 60 m., une teneur plus élevée correspond à l'aplomb du premier affleurement. Ce point serait le passage d'un courant ascendant faisant apport de matières radioactives vers la surface.

Le mécanisme de la formation de ce gisement apparaît donc ainsi : l'apport se fait par les eaux minérales qui, passant sur des minerais primaires dont le gîte est inconnu, se chargent d'urane ; elles remontent par un mécanisme géologique quel-

conque des chenaux naturels au travers des craquelures du filon, et arrivent en surface où, par évaporation, ou encore par perte d'acide carbonique, elles laissent l'urane se déposer. Les phosphates se précipitent sur place au contact des phosphates alcalins des terres arables. Le cuivre est entraîné sous forme de sulfate provenant des chalcopyrites.

Ce gisement n'est exploitable qu'en surface et seulement en certains points, qui correspondent à des craquelures du filon, dont trois ont été découverts. Je les ai désignés sous le nom d'affleurements. Ce sont en réalité des poches de concentration. La formation des minerais radioactifs y est continue mais certainement très lente. Il ne semble pas possible de songer à l'accélérer. On ne peut faire aucune hypothèse sur la position géologique des minerais primaires, qui en sont les générateurs, ils peuvent se trouver fort loin ou à de grandes profondeurs.

Par analogie on peut expliquer la formation des gisements d'uranocircite de Vinaninkarena à Madagascar, dont il sera question plus loin, et d'autunite de Kohlm en Norvège, dans les tourbes, matières très perméables et spongieuses présentant une grande surface d'évaporation.

§ 3. — SUR LE TRAITEMENT MECANIQUE DES MINERAIS DE SAINT-REMY-SUR-DUROLLE. — Bien que les minerais d'Auvergne ne se rencontrent qu'en surface, l'examen du gisement de Saint-Rémy a montré, que des poches superficielles méritent de retenir l'attention par la teneur moyenne du minerai que l'on peut en extraire.

Le présent travail a pour but d'établir :

1° Si les parties radioactives du minerai peuvent être enrichies mécaniquement ;

2° Par quelle méthode chimique les concentrés obtenus doivent être traités.

La roche qui constitue la gangue est du quartz extrêmement dur. Cette gangue est imprégnée dans les parties fissurées de paillettes de chalcolite ; dans les géodes se trouvent des amas

de soddite. En outre, comme impuretés, très inégalement répartis, on reconnaît de l'oxyde de fer, du mispickel, du psilomélane et quelquefois de la chalcopyrite.

Les parties les plus riches sont celles qui sont imprégnées de soddite. Or, la soddite est extrêmement friable et donne sous la moindre pression une poussière très fine, qui reste longtemps en suspension dans l'air, lorsqu'elle est bien sèche, malgré sa densité assez élevée.

J'ai établi que l'on pouvait perdre jusqu'à 80 % de cette matière, en manipulant à la pelle le minerai séché au soleil.

La constitution même de ce minerai (gangue très dure, partie utile très friable) m'a conduit à faire l'étude du broyage, afin d'y rechercher un procédé d'enrichissement.

§ 4. — ESSAIS PRELIMINAIRES. — Les essais ont été faits dans un broyeur Alsing revêtu intérieurement de porcelaine et à fermeture rendue étanche par un tampon à joints de caoutchouc.

Le minerai qui était brisé à la mine en morceaux de la grosseur du poing, fut réduit en fragments de 10 mm. de diamètre dans un concasseur à mâchoires d'acier. Ces fragments placés dans le broyeur Alsing avec des galets de silex, étaient soumis au roulage pendant 48 heures. Ce temps était nécessaire pour obtenir une matière passant au tamis 20.

Ce sable versé dans l'eau et agité donnait par décantation différentes couches dont l'analyse a donné

Minerai à l'origine.....	Ra = 4,31	milligrammes par tonne
Couche supérieure	2,345	—
Couche moyenne	1,72	—
Couche inférieure	1,54	—

ce qui donne une teneur moyenne de 1.87.

Il y a une perte de 2.44, soit 56 % environ de radium, mais il y a un léger classement par gravité. Cette perte provenait du concassage, malgré toutes les précautions qui avaient été

prises pour rendre l'appareil étanche. La poussière était entraînée par le courant d'air qui se produit par le mouvement des mâchoires. (Elles s'ouvrent et se ferment à la façon d'un soufflet.)

Ces essais amenèrent à modifier le mode de concassage. A cet effet, le minerai en roche est mis à tremper dans l'eau (ces essais ont été faits avec de l'eau de rivière chargée de bicarbonates) ; après un séjour de quelques heures, le minerai est concassé au mortier de fonte, sous une couche d'eau.

On décante l'eau qui entraîne ainsi une boue fine (Première fraction). On ajoute de l'eau, on concasse à nouveau, décante (deuxième fraction) et ainsi de suite.

Les analyses de ces différentes fractions ont donné :

N° DES FRACTIONS	POIDS DES FRACTIONS	Ra EN MGR. PAR TONNE
1 ^{re}	6 grammes	20,62
2 ^e	10 —	13,60
3 ^e	8 —	7,44
4 ^e	10 —	3,06
5 ^e	226 —	non analysé

Les eaux ayant servi à ces lavages ont été recueillies, mélangées et analysées. On a trouvé environ 1 mgr. de radium par tonne d'eau.

Pour éviter cette perte, l'eau fut purifiée par addition de chlorure de baryum et employée après quelques jours de repos.

Les expériences suivantes ont été faites par la même méthode que les dernières, mais en utilisant l'eau purifiée. Au lieu de décanter simplement le contenu du mortier après broyage, son contenu fut versé sur un tamis très fin en toile de laiton et le résidu lavé à l'eau purifiée. Les fines sont filtrées au papier

sur une essoreuse et analysées. Les eaux filtrées servent au broyage suivant :

N° DES FRACTIONS	POIDS DES FRACTIONS	RADIUM EN MILLIGRAMMES	RADIUM EN MGR. PAR TONNE
1 ^{re}	8 grammes	$4,13 \times 10^{-4}$	51,59
2 ^e	5,2 —	0,535 —	10,715
3 ^e	7,5 —	0,08 —	7,16
4 ^e	10 —	0,03 —	3,00
5 ^e	10 —	0,01 —	0,98
6 ^e	60 —	0,0 —	0,0
	100,7 grammes	$4,785 \times 10^{-4}$	

Les eaux de lavage ne contiennent que 0,0019 mgr. par tonne. L'augmentation de poids de 0 gr. 7 provient du mortier. La fraction N° 1 renferme donc 86 % du radium.

Il était intéressant de chercher à pousser plus loin l'enrichissement des premières fractions. Le broyage fut poursuivi moins longtemps et l'on a séparé des portions de poids plus faible.

N° DES FRACTIONS	POIDS	RADIUM EN MILLIGRAMMES	RADIUM EN MGR. PAR TONNE
1 ^{re}	2 gr.	$0,84 \times 10^{-4}$	41,915
2 ^e	1,72	0,61 —	35,29
3 ^e	2	0,32 —	16,65
4 ^e	2	0,32 —	16,07
5 ^e	10	0,04 —	3,83
6 ^e	10	0,04 —	3,00
	27,72 gr.	$2,17 \times 10^{-4}$	

Au bout de six opérations il a été extrait 43,6 % du radium ; le résidu étant constitué par des grains encore très gros qui retenaient le reste dans des fissures. Ces résultats sont donc moins bons et montrent qu'il faut atteindre un certain degré de broyage pour détacher entièrement la partie utile.

Ces deux expériences diffèrent par la durée du broyage et par la finesse des grains de stérile. La première fut faite très minutieusement ; les grains obtenus se présentaient sous la forme d'un sable grossier. Dans la deuxième, le broyage ne dura chaque fois que quelques minutes et les grains étaient de dimensions très irrégulières.

Comme ce broyage au mortier est très pénible et qu'il faut prendre beaucoup de précautions pour ne pas provoquer de projections de liquide boueux, j'ai repris le concasseur à mâchoires en y adaptant un dispositif de gouttières en fer blanc qui permettent de traiter des matières humides. ●

La technique employée fut la suivante :

Le minerai en gros morceaux est mis à digérer dans de l'eau purifiée par le chlorure de baryum, puis on le passe au concasseur. Comme celui-ci s'obstrue rapidement on y fait écouler de l'eau purifiée. Les mâchoires fonctionnent aussi bien qu'à sec. Les fines sont entraînées avec le minerai broyé, que l'on recueille dans un pot en porcelaine à fermeture étanche. Des galets de silex sont enfermés dans le pot de porcelaine qui est placé dans un support rotatif mis en mouvement par un moteur. Le pot est abandonné quelques heures, son contenu est passé au tamis métallique. Ce résidu est lavé avec de l'eau purifiée, jusqu'à ce que le sable soit bien débarrassé des fines et que l'eau passe parfaitement limpide.

Le radium passe, pratiquement, en totalité dans les fines et il ne reste que du sable à peu près stérile.

Les essais les plus typiques qui ont été faits par cette méthode, sur les minerais de Saint-Rémy-sur-Durolle, sont indiqués dans le tableau suivant ; j'ai choisi comme exemple une série de minerais de teneur extrêmement basse, qui mon-

trera mieux l'efficacité de ce traitement, bien qu'ici il ait été nécessaire de recueillir une proportion de fines très importante, pour entraîner tout le radium.

Teneur de l'origine en mgr. par tonne	Quantités de fines séparées	Teneur des fines en mgr. par tonne	Teneur de l'extrait rapporté au minerai	Radium séparé
0,01	31,2 %	0,03	0,009	90 %
0,05	31,8	0,14	0,045	90
0,04	33,4	0,12	0,040	83,5
0,01	43	0,025	0,011	100
0,58	43,6	1,05	0,460	79,5
0,05	44,3	0,10	0,044	87
0,05	48,5	0,10	0,048	94
0,02	48,7	0,05	0,025	100
0,01	49,3	0,02	0,010	100
0,08	55,6	0,15	0,083	100
0,08	61,9	0,125	0,077	96,5
0,10	64,3	0,16	0,102	100

§ 5. — RECHERCHE D'UNE METHODE APPLICABLE INDUSTRIELLEMENT. — Les essais préliminaires ayant montré qu'il était possible de broyer la partie utile du minerai avant la gangue quartzeuse, et une fois celle-ci convenablement fragmentée pour que les fissures garnies de substances radioactives soient mises à nu, on peut utiliser les surfaces rugueuses des grains de quartz, pour opérer par auto-broyage la formation des fines.

Pour cela, il est nécessaire de concasser le minerai de façon à désarticuler les fissures, mais sans faire des grains trop petits, ni du sable trop fin, qui viendraient inutilement augmenter la proportion de fines.

Ces fines doivent être constituées principalement par les

substances radioactives, et par l'argile dont l'entraînement est inévitable, avec le moins possible de sable quartzeux.

Pour réaliser le mieux possible ces conditions, des essais

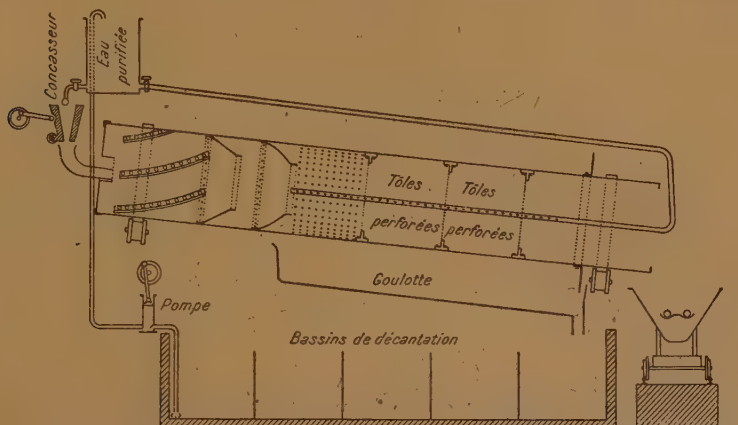


FIG. 6

successifs ont été faits sur des quantités de minerais de l'ordre de quelques kilos.

Le broyage est réalisé sur le minerai humecté à l'eau purifiée, dans le concasseur à mâchoires, dont on fait varier l'écartement pour avoir des grains de différentes grosseurs.

L'appareil dont j'ai disposé, est un concasseur de laboratoire, mu au moteur. Son débit est de 10 à 20 kgs à l'heure suivant les dimensions des grains qu'il fournit.

Je suis parvenu à augmenter la course des mâchoires d'une façon notablement plus grande que celle qui avait été prévue par le constructeur, en modifiant la vis de réglage. J'y ai ajouté des gouttières en tôle qui permettent d'y faire couler des filets d'eau, sans que la matière fine soit entraînée dans le mécanisme.

Le réglage des mâchoires permet d'obtenir des grains depuis 10 à 12 mm. jusqu'à 2 à 3 mm. de diamètre.

L'auto-broyage a été fait après le concassage dans le cylindre

Alsing à garniture de porcelaine ; son diamètre intérieur est de 50 cm. environ. Il tournait à une vitesse de 40 tours par minute ; chaque opération durait une heure, ce qui correspond à environ 2.400 tours du cylindre.

La matière y était introduite avec une partie de l'eau qui avait été employée au concassage.

Dans chaque opération, le poids de minerai utilisé était de 5 kilos avec 2 litres d'eau.

Après l'auto-broyage, la matière était extraite de l'Alsing, par lavage avec le reste de l'eau du concassage et le produit obtenu passé au tamis métallique de 40 mailles au pouce.

Le minerai employé avait une teneur de 2,46 mgr. de radium par tonne. Les fines tamisées ont été seules analysées sur le produit desséché à 105°. On a trouvé :

Concassage	Pourcentage de fines obtenues	Teneur à la tonne des fines	Teneur de l'extrait rapportée au minerai	Radium extrait
10 à 12 mm.	8,3 %	21,3 mgr.	1,76	71,5 %
5 à 8	16,5	13,3	2,20	89,5
2 à 3	21,8	11	2,40	97,5

Cette série d'expériences montre qu'il est possible d'obtenir avec un minerai de teneur trop faible pour permettre une extraction par voie chimique ordinaire, un produit dont la concentration est convenable pour un tel travail.

Les essais suivants ont été faits avec divers minerais de même provenance. Concassage de 5 à 8 mm. (les temps de rotation n'ont pas été mesurés).

Sur la série des échantillons provenant du minerai à la teneur originelle de 1,37, deux opérations ont donné des résultats anormaux sans qu'il soit possible d'en connaître les

Teneur du minerai	Pourcentage de fines obtenu	Teneur à la tonne de fines	Teneur de l'extrait rapp. au minerai	Radium extrait
7,50	12,4 %	52,0	6,445	86 %
1,37	8,1	15,9	1,287	94
1,37	12	9,24	1,108	81
1,37	10,2	12,90	1,315	96
1,37	16,3	8,26	1,346	98
1,37	11,6	8,84	1,027	75
1,37	19,4	6,71	1,321	96
1,37	16,5	7,95	1,311	95
1,37	13,8	9,30	1,283	93

causes exactes. Cependant, il est probable que dans ces deux échantillons, la quantité de stérile était importante. Un échantillonnage exact est impossible sur des produits concassés irrégulièrement.

Ces expériences montrent l'efficacité de l'auto-broyage humide avec de l'eau purifiée, en utilisant des granules, dont les dimensions doivent être étudiées suivant la nature de la roche qui supporte le minerai radioactif.

Dans le cas des minerais de Saint-Rémy-sur-Durolle, j'ai obtenu un rendement moyen de 90 % et un enrichissement de 7 à 9 fois la teneur du minerai primitif. Celui-ci n'est pratiquement pas utilisable, lorsqu'il est extrait de la mine puisque sa teneur est souvent inférieure à 1 milligramme de radium par tonne ; son enrichissement donne un produit accusant 8 à 9 milligrammes en moyenne. Il pourrait devenir industriellement utilisable, bien entendu sans tenir compte des conditions pratiques d'exploitabilité, ni de la richesse moyenne du gisement, qui n'interviennent que dans l'établissement des prix de revient d'une exploitation rationnelle.

*
* *

D'autres essais de traitement mécanique ont été faits sur les minerais de Saint-Rémy-sur-Durolle, en particulier à la table à secousses. Ils n'ont donné aucun résultat, seule la séparation de la pyrite et du mispickel se fait bien, mais l'urane ne se sépare pas. Sa densité élevée pouvait laisser espérer une séparation possible. Il n'en est rien ; ou bien la soddite est en poudre trop fine et reste mélangée comme l'argile au quartz, que dans ce cas il faut broyer fin, ou encore l'autunite et la chalcolite, par leur texture en paillettes flottent sur l'eau de la table sans suivre un chemin de séparation marqué.

Des résultats négatifs avaient déjà été obtenus sur la table à secousses, à Madagascar, par M. HELSON dans le traitement de l'uranocircite des gisements dont il sera parlé au chapitre II.

Comme on le verra plus loin, l'auto-broyage à sec donne de meilleurs résultats avec les minerais malgaches, parce que la soddite y est absente, alors qu'à Saint-Rémy elle se trouve en forte proportion (quelquefois 50 %) par rapport aux phosphates.

§ 6. — PROJET D'INSTALLATION INDUSTRIELLE. — On peut concevoir un projet d'installation de matériel, grâce auquel il serait possible de mettre en œuvre le procédé décrit précédemment.

Il comporte un appareil particulier, un trommel qui, placé à la suite du concasseur, sert à la fois d'auto-broyeur et de tamiseur. (Fig. 6.)

C'est un cylindre métallique en tôle épaisse, dont l'axe est légèrement incliné afin de favoriser la marche du minerai. Dans la première partie de ce cylindre sont rivées des cornières en forme d'hélice dont le pas est très allongé : elles ont pour but

de retenir le minerai le long de la paroi pendant la rotation du cylindre autour de son axe, afin de produire un brassage à la fois par roulement et par chute. Dans ce cylindre sont placés de distance en distance des cercles en tôle que le minerai doit franchir en roulant. Ce cylindre est prolongé par un trommel en tôle perforée dans lequel les fines se séparent sous l'action de jets d'eau ; qui proviennent d'un tube percé de petits trous qui est placé dans l'axe du cylindre. Les fines traversent la tôle perforée et se rendent dans des bassins de décantation. L'eau qui surnage est pompée et retourne au trommel, après passage au filtre-presse si cela est nécessaire.

Un modèle réduit de cet appareil a été réalisé ; il se compose d'un cylindre en tôle d'acier perforée du commerce, d'une épaisseur de 0 mm. 5. La perforation est de 18 trous, de 0 mm. 75 de diamètre, par centimètre carré. La tôle est enroulée et maintenue par des boulons sur une carcasse formée par des fers à T de 20 mm. placés intérieurement de façon que la branche du T soit dirigée vers l'axe du cylindre. Ces fers à T au nombre de trois sont soudés à leurs deux extrémités sur des croisillons en fer plat, qui sont eux-mêmes soudés à un arbre central. L'arbre est tubulaire et percé de trous très fins par lesquels on peut faire écouler un liquide.

Les extrémités du cylindre en tôle perforée sont fermées par des tampons, en tôle pleine, bien ajustés ; ils sont maintenus en place par des vis, on peut ainsi les démonter facilement pour nettoyer l'appareil. L'un des tampons est percé d'une large ouverture, qui peut être obturée par une porte mobile, par laquelle on introduit la matière à traiter.

Le cylindre peut tourner autour de son axe, qui repose à ses extrémités sur deux paliers ; ceux-ci sont fixés sur les flasques d'une auge de tôle en forme de demi-cylindre, distante de quelques centimètres du cylindre en tôle perforée. A l'une des extrémités et à la partie inférieure de l'auge est ménagée une ouverture tubulaire que l'on obture par un bouchon, qui est utilisée pour la vidange de l'appareil.

L'arbre est muni de bagues d'arrêt qui limitent son jeu latéral et d'une poulie d'entraînement. Sur cette poulie est une courroie reliée à un dispositif de démultiplication commandé par un moteur, dont la puissance est de $1/10$ de cheval. Le mouvement de rotation que l'on règle avec un rhéostat, peut varier entre 15 et 30 tours par minutes.

La longueur du cylindre en tôle perforée est de 1.290 mm., son diamètre de 250 mm. Le diamètre de l'auge est de 300 mm.

Le dispositif permet de traiter 10 kgr. de minerai par opération. L'auge est construite de telle sorte que lorsqu'elle contient 10 litres d'eau, le cylindre mobile plonge de deux centimètres dans l'eau.

Voici comment est utilisé l'appareil :

On place dans le cylindre mobile le minerai humide et préalablement passé au concasseur, de façon à obtenir des grains de 6 à 8 mm., on referme la porte et on place dans l'auge 10 litres d'eau. On fait tourner le cylindre. Le minerai s'étale dans toute la longueur de l'appareil. Pendant la rotation les lames des fers à T relèvent la matière qui retombe en roulant, à raison de trois fois par révolution du cylindre. Les parties fines du minerai se détachent sous l'action du frottement des grains de quartz les uns contre les autres. Les parties fines passent au travers des perforations de la tôle sous l'effet de la pesanteur, de la force centrifuge et de l'action émulsive de l'eau en mouvement. Les parties les plus denses se déposent au fond de l'auge. Les parties fines restent en suspension dans l'eau.

Dans les essais qui ont été faits avec cet appareil sur différents minerais (1), j'ai pu observer que la séparation des parties utiles se fait rapidement et d'une façon complète en donnant

(1) J'ai utilisé dans cet appareil des minerais de diverses provenances dont la roche formant support n'est pas exclusivement du quartz. Seuls ceux de Saint-Rémy renferment de la soddite.

au cylindre une vitesse de 20 tours à la minute pendant dix minutes, ce qui correspond à 200 révolutions. Si on prolonge l'opération, il passe encore du sable quartzeux au travers du tamis, mais il n'a d'autre effet que d'abaisser la teneur du concentré qui avait été séparé préalablement.

La rapidité de la séparation des parties radioactives s'explique facilement si l'on considère que la cristallisation s'est produite dans un milieu plus ou moins argileux. Lorsque cette argile s'émulsionne sous l'action combinée du frottement et de l'eau, les paillettes d'autunite ou de chalcolite se détachent aisément de leur support quartzeux. Ces paillettes sont ensuite rapidement broyées par les éléments durs de la roche et passent au travers du tamis.

Si le minerai contient de la soddite, elle passe dès les premiers tours de l'appareil car elle s'émulsionne plus facilement encore que l'argile.

J'ai pu vérifier ces faits en fractionnant l'opération par l'arrêt et la vidange de l'appareil de minutes en minutes. J'ai recueilli ainsi les parties les plus riches dès le début du criblage. Les fractions suivantes sont de plus en plus pauvres et après 10 minutes, il ne reste plus que du stérile dans l'appareil.

La richesse des concentrés varie avec la teneur en argile. La présence de quantités importantes d'argile est d'ailleurs un obstacle à l'emploi de cette méthode de concentration, comme on le verra dans la suite à propos des minerais primaires de Madagascar. En particulier, certaines argiles provenant de la kaolinisation des micas de certaines pegmatites sont si fines et si plastiques qu'elles colmatent immédiatement les pores des toiles de filtres presses ou des filtres à vide. Il est impossible d'essorer les concentrés pour les rassembler, même sous des pressions de l'ordre de plusieurs atmosphères. Comme ces émulsions d'argile dans l'eau sont assez stables et que, sauf dans le cas de la présence de soddite dans le minerai, les phos-

phates d'urane se déposent relativement facilement avec les sables quartzeux, on peut séparer par siphonage l'émulsion argileuse, sans chercher à la détruire par précipitation, de la portion sableuse qui renferme la majeure partie des éléments radioactifs. Les essais mentionnés au début du § 4 du présent chapitre indiquent que ce mode de séparation ne peut convenir aux minerais de Saint-Rémy puisque les couches supérieures des parties décantées sont au contraire les plus riches.

§ 7. — TRAITEMENT CHIMIQUE DES CONCENTRÉS. — Les concentrés obtenus par cette méthode renferment : de l'eau, de l'argile, de l'oxyde de fer et de la silice en quantités variables suivant l'origine du minerai, le degré de broyage et l'état de dessiccation. Ils contiennent de l'arsenic, du soufre, du cuivre venant des mispickels et chalcoppyrites, enfin, l'urane, le radium et le phosphore provenant de l'autunite, la chalcolite et la soddite.

Il n'y a pas intérêt pour les traitements ultérieurs à dessécher la matière, elle risquerait de former des mottes assez dures, à cause de la présence de l'argile, qui provient des sallebandes du filon.

Les essais de traitement ont été faits sur plusieurs échantillons dont quelques-uns très riches, préparés sur des minerais triés à la main et concentrés par les méthodes déjà décrites.

Deux procédés ont été employés :

a) Par solubilisation directe du radium : les concentrés délayés avec une solution de chlorure de baryum (1) sont traités par l'acide chlorhydrique purifié par addition de chlorure de baryum. L'acide dilué au 1/5 (environ 2 N) est chauffé et agité avec le concentré par un jet de vapeur d'eau. L'attaque

(1) On ajoute une quantité de chlorure de baryum telle que l'on ait 1 mgr. de radium pour 10 kgs. de sulfates.

est terminée au bout d'une heure ou deux. Il n'y a pas intérêt à la prolonger pour ne pas dissoudre inutilement de l'argile dont la silice partiellement soluble formera ultérieurement des gels. Le produit de l'attaque est abandonné à la décantation. La solution claire est syphonnée ; le résidu essoré et lavé à l'eau purifiée. Le radium est précipité avec le baryum par l'acide sulfurique dilué. Les sulfates obtenus sont traités comme à l'ordinaire.

Les résultats sont donnés plus loin.

b) Méthode par l'insolubilisation du radium : les concentrés délayés avec une solution de chlorure de baryum (1) sont amenés avec de l'eau sous forme d'une bouillie liquide, que l'on agite mécaniquement et que l'on chauffe par un jet de vapeur. On y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique dilué au 1/10 (2 N environ ; la quantité que l'on doit ajouter est déterminée par des essais préliminaires), elle doit être telle que le baryum et le radium soient insolubilisés à l'état de sulfate, tandis que l'urane, avec la majeure partie du fer et de l'alumine passent en dissolution. Le résidu insoluble est en général presque blanc. Ce résidu est essoré et lavé plusieurs fois à l'eau ordinaire. Puis il est introduit dans un autoclave muni de préférence d'un agitateur. On ajoute du carbonate de sodium, en quantité déterminée également par des essais préliminaires, et de l'eau ; on chauffe soit par serpentin, soit par vapeur directe. On maintient à une pression de trois atmosphères pendant une heure (2). Puis on évacue brusquement le contenu de l'autoclave en ouvrant une vanne placée à la partie inférieure. La matière est reçue dans un récipient rempli d'eau froide, qui a pour but de rendre irréversible la réaction du carbonate de sodium sur le sulfate de baryum-radium. On

(1) On ajoute une quantité de chlorure de baryum telle que l'on ait 1 mgr. de radium pour 10 kgs de sulfates.

(2) Les détails du mode opératoire sont donnés à la deuxième partie, chapitre II, § 7, D.

maintient ainsi ces bases à l'état de carbonates qui se trouvent alors mélangés aux grains de silice. Ceux-ci favorisent le lavage par une décantation très rapide. On continue à laver jusqu'à disparition de la réaction des sulfates dans la solution.

Les carbonates se dissolvent ensuite facilement dans l'acide chlorhydrique.

*
* *

La première méthode donne des sulfates bruts qu'il faut ensuite transformer en chlorures pour les faire cristalliser.

Ce traitement est rapide et ne nécessite qu'un matériel peu coûteux, mais seul le radium directement soluble peut être extrait ; son application est donc restreinte aux minerais très purs, autunite, chalcolite ou soddite, exempts de sulfates naturels.

La seconde méthode est plus simple que la première ; elle évite une attaque par l'acide chlorhydrique et une série de lavages. De plus, elle s'applique à presque tous les minerais de radium, ainsi qu'il sera exposé dans la suite ; en particulier à ceux qui contiennent de l'acide sulfurique naturellement, comme ceux de Saint-Rémy ; cet acide sulfurique vient des chalcopyrites décomposées à l'air.

*
* *

Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont indiqués dans les tableaux qui suivent :

A. — Méthode par solubilisation directe.

1° Concentrés riches en soddite et ne renfermant que des traces de mispickel ou de chalcopyrite.

Nature du concentré	Teneur en mgr. de radium par t.	Radium soluble en mgr. par t.	Rendement
Soddite grattés dans une géode.....	156,05	154	99
Soddite grattée sur div. échantillons.	129,0	121	93,8
Soddite grattée sur div. échantillons.	77,3	71,2	92
Concentrés de chal- colite	20,2	16,15	80
Concentrés de chal- colite	10,4	8,42	81
Concentrés de chal- colite	4,5	3,81	78

Les mauvais rendements des chalcrites doivent être attribués principalement à l'insolubilisation d'une partie du radium par le silice.

*
* *

2° Concentrés contenant du mispickel, de la chalcoppyrite et de l'oxyde de fer provenant de pyrites décomposées.

Nature du concentré	Teneur en mgr. de radium par t.	Radium soluble en mgr. par t.	Rendement %
Concentré mixte du minéral à 7,5	52	27,0	52
Concentrés du mi- néral à 1,37 par t.	15,9	11,30	71
—	9,24	6,45	70
—	12,90	9,23	71,5
—	8,26	5,85	71
—	8,84	6,28	71
—	6,71	4,84	72
—	7,95	5,59	70,5
—	9,30	6,64	71,5

B. — Méthode par insolubilisation.

Nature du concentr.	Teneur en mgr. de radium par t.	Radium soluble en mgr. par t.	Rendement %
Concentré mixte du minerai à 7,5 par tonne	52	45,25	87
Concentrés du mi- nerai à 1,87 mgr. par tonne	15,9	13,4	84
—	9,24	7,58	82
—	12,9	11,1	86

Cette méthode donne, relativement à la précédente, une augmentation très sensible des rendements ainsi que le montrent les valeurs suivantes, relatives aux mêmes minerais :

1 ^{re} Méthode	2 ^e Méthode
52	87
71	84
70	82
71	86

En résumé, l'utilisation de la méthode d'autobroyage humide, donnant un rendement de 90 % environ, la méthode d'insolubilisation fournissant 83 % du radium, on peut estimer que le rendement final sera de 75 % environ. Si le minerai des poches de Saint-Rémy renferme 1 mgr. 5 par tonne (premier affleurement), les opérations terminées on aura extrait 1 mgr. 1 environ de radium par tonne. Le produit obtenu représentera, au sortir du trommel, 110 à 120 kgr. de matière sèche pour une tonne de minerai, et après traitement chimique, dix à douze kilos environ de sulfates bruts dont la teneur sera approximativement de 100 mgr. de radium à la tonne.

Ainsi les opérations successives conduisent à une concentration de 1,5 à 100 avec un rendement de 75 %.

Ces travaux n'ont pas été poussés plus loin. Les minerais de Saint-Rémy susceptibles de donner des concentrés utilisables sont peu abondants. La matière radioactive se trouvant très inégalement répartie dans les poches de quartz très compact et particulièrement dur, il est peu probable que les frais d'extraction et de concentration mécanique et chimique puissent donner lieu à une exploitation rationnelle.

CHAPITRE II

§ 1. — LES MINÉRAIS DE MADAGASCAR. — On rencontre à Madagascar des minéraux primaires et secondaires.

Les minéraux radioactifs d'origine primaire appartiennent tous à la même famille. Ce sont des niobates d'urane et de terres rares avec du titane et du tantale en quantités variables.

Par ordre d'importance industrielle, on peut les classer en trois catégories :

1° Les minerais riches qui comprennent les betafites (blomstrandites et samiresites), quelques euxénites riches et rarement des samarskites et des ampangabéites ;

2° Les minerais pauvres dans lesquels se classent les euxénites, les samarskites, les ampangabéites et quelquefois les betafites pauvres.

3° Les minerais très pauvres où l'on trouve les fergusonites, les priorites, les euxénites pauvres comme minerais de radium et les orthites avec quelques malacons radioactifs en tant que minerais de thorium.

§ 2. — GISEMENTS (1). — Dans les gisements qui ont été exploités, on trouve invariablement les minéraux radioactifs répartis autour de blocs de quartz, ou de feldspath, souvent en voie de latérisation. Fréquemment aussi ils sont associés au mica.

Ces éléments des gneiss qui atteignent des dimensions considérables, présentent des cavités ou poches qui se trouvent dis-

(1) *Bulletin des Mines de Madagascar*, 1924.

posées en forme de chapelets. Elles constituent les gisements.

Il semble que la cristallisation des différents éléments se soit produite dans l'ordre suivant : quartz, feldspath et ensuite simultanément les betafites, euxénites, colombites, malacon, mica, etc...

Le malacon se rencontre généralement sur les mêmes gisements que les betafites et les euxénites ; la cristallisation de ces trois minéraux paraît intimement liée. Il n'est pas rare de trouver des cristaux mixtes de bétafite et de malacon, à côté de bétafite pure.

L'orthite voisine avec les minéraux uranifères.

Fort heureusement, certains gisements renferment plus spécialement l'une ou l'autre de ces espèces minérales. Ainsi les gisements d'Ambatofotsy et d'Ambatohasana donnent à peu près exclusivement de la bétafite, Ambatofotsy-Ouest et Sakay de l'euxénite riche.

Il a été dit que les gisements étaient en forme de poches. Au point de vue de l'exploitation ceci serait une circonstance défavorable car l'épuisement pourrait en être rapide. Il existe fort heureusement entre celles-ci un chapelet minéralisé de l'espèce contenue dans les poches, en quantité généralement très faible mais suffisante pour guider les recherches des mineurs.

Certaines poches sont d'une grande importance. Ainsi à Ambatofotsy-Sud l'affleurement de quartz s'étend sur 250 m. en direction et il est reconnu en un point sur une profondeur de 20 mètres. Des travaux de recherches dirigés en tranchée perpendiculairement au filon montrent l'existence continue de la bétafite autour de celui-ci.

Il est arrivé plusieurs fois que des gisements exploités pour betafites devenaient des gisements d'euxénites ou inversement.

Il résulte de ce bref exposé que l'exploitation des mines radioactives de Madagascar est très spéciale. L'importance des

poches peut être très variable. Il faut pour les relier les unes aux autres faire des tranchées qui peuvent être coûteuses, enfin le minerai que l'on extrait sous forme de rognons, de dimensions très variables, est un mélange de toute une série d'espèces minérales, qu'il faut ensuite séparer à la main, morceau par morceau.

Dans ces conditions, exiger des mineurs une seule espèce, la bétafite, par exemple, en refusant l'euxénite, n'est pas fait pour les encourager. Il faudrait que les minerais qui sont les plus courants, tels que la bétafite et l'euxénite, puissent être l'un et l'autre utilisés. Il est indispensable que les méthodes de traitement industriel soient élaborées et que celles-ci soient telles que l'on puisse tirer le meilleur parti possible de tous les éléments constitutifs.

§ 3. — RECHERCHE SUR LES MINERAIS DE VANANINKARENA. — Avant d'aborder l'étude des minerais primaires de Madagascar, j'exposerai quelques recherches sur les minerais secondaires du gisement de Vananinkarena.

Le minerai radioactif est une autunite qui se trouve disséminée sous forme de paillettes quadratiques jaunes verdâtres, dans des couches de tourbes des alluvions de Manandona et de ses affluents Sahatsio et Fitatahana, au Sud d'Autsirabé.

Ce sont des assises successives d'argile blanche et de tourbe. L'une de ces couches est minéralisée dans son ensemble. Cette précipitation est postérieure à la formation du banc d'argile. L'urane venant par infiltration s'est déposée en présence de l'acide phosphorique des tourbes.

Ce dépôt est d'une continuité et d'une régularité remarquable ; on distingue quatre affleurements sur une longueur de trois kilomètres. La couche se présente au flanc d'une falaise d'une quinzaine de mètres de hauteur en bordure de la rivière Fitatahana. Elle a été découverte sur 150 mètres ; quatre cent mètres de galeries ont permis d'étudier cette couche presque

On peut évaluer à 20.000 tonnes le minerai réellement reconnu, mais la totalité du gisement est beaucoup plus considérable.

Les teneurs en oxyde d'urane de différents points de cette couche ont donné les chiffres suivants qui correspondent à des prélèvements le long des galeries.

0,5 - 0,2 - 0,3 - 1,4 - 0,7 - 0,4 - 1,7 - 0,4 - 0,5, teneur moyenne, 0,68 environ.

Les dosages de radium ont donné :

U ³ O ⁸ %	Ra. en mgr. par tonne	Ra. $\frac{U}{U}$
1,48	3,22	$2,57 \times 10^{-7}$
1,07	2,08	2,29
1,23	2,46	2,36
0,65	1,32	2,40
0,5	1,02	2,42
Pour l'autunite d'Autun on a....		2,56
Et pour l'autunite du Tonkin		2,59

Ces minerais sont de formation relativement récente, comme l'indique la valeur peu élevée du rapport $\frac{U}{Ra}$

Leur teneur en urane et surtout en radium est très faible (environ 1 mgr. par tonne en moyenne). Cependant, un gisement dont 20.000 tonnes sont à la vue, qui, par conséquent, renferment 20 grammes de radium, présente un intérêt.

Des essais de concentration ont été faits à l'origine à l'aide de tables à secousses d'un modèle français. On a séparé huit fractions successives en partant d'un minerai dont la teneur moyenne est de 0,5 % d'urane. J'ai fait les analyses suivantes :

Fractions	Teneur en urane %	Composition
1+2+3	0,18	Riches en argile.
4+5	0,11	Sable.
6+7	0,146	Sable.
8	1,20	Sable.
Boues décantées des eaux de lavage	0,159	Argile.

Ce mode de séparation est à peu près inopérant puisque l'urane s'étale dans toutes les fractions et même dans les résidus, alors que dans la fraction la plus riche la concentration n'est que 2,4 fois plus grande que dans le minerai, et qu'une forte proportion de matière utile est perdue.

Les poids des différentes fractions ne m'ayant pas été communiqués, il est impossible d'établir le rendement exact. Il est, d'après l'auteur (1), de l'ordre de 60 % dans la fraction 8 qui est la plus riche. Dans certaines opérations plus heureuses, l'enrichissement en oxyde d'urane aurait atteint 8 à 10 % mais ceci exceptionnellement.

L'opération n'est pas avantageuse si l'on considère le faible enrichissement obtenu qui ne peut compenser les frais de traitement mécanique et la perte d'environ 30 % de l'urane et de radium.

A la suite de ces essais infructueux, l'exploitation fut abandonnée. A cette époque, il n'y avait, entre la côte et la région d'Antsirabé, que des moyens de communication très précaires. Actuellement, les conditions se sont déjà améliorées par suite de l'ouverture de la ligne de chemin de fer Tananarive-Antsirabé ; la reprise de l'étude de ce gisement pourrait être envisagée.

(1) Rapport de M. HILSON, ingénieur à la Société des Pierres et Métaux précieux de Madagascar (1912).

J'ai pu me procurer quelques centaines de grammes de ce minerai. Sur cet échantillon j'ai fait deux séries d'essais. L'un d'autobroyage à sec et un autre de traitement par voie humide.

Le minerai se présente sous forme d'un conglomérat de grains de sable, d'argile et de matières organiques.

Comme je ne pouvais pulvériser la matière afin de l'échantillonner pour l'analyse, parce que je désirais faire les essais sur la matière brute, les dosages furent exécutés après traitement, en analysant les différents produits séparés (seul l'urane est dosé).

ESSAIS DE BROYAGE. — Le minerai à cause de sa forte teneur en argile, ne peut être humecté d'eau, car il forme alors une pâte qui ne se prêterait pas à une pulvérisation partielle. Il est nécessaire d'opérer par broyage à sec.

200 grammes de minerai sont introduits dans un pot de porcelaine à fermeture étanche (modèle Dalbouze Brachet) avec 3 galets de silex pesant environ 200 grammes chacun.

L'appareil est mis à tourner sur son banc, à la vitesse de 40 tours par minute, pendant 30 minutes, soit 1.200 révolutions environ.

On laisse l'appareil au repos pour que les poussières se déposent. Son contenu est versé sur un tamis de crin N° 25, dont la partie supérieure peut être fermée par un couvercle. Le tamisage est fait au-dessus d'une gouttière en bois longue de 1 mètre ayant une largeur de 28 centimètres et des bords de 10 cm. de hauteur. Cette gouttière est placée devant une hotte de laboratoire tirant bien, de telle façon que son extrémité soit engagée de quelques centimètres sous la porte de la hotte. Le dessus de la gouttière est fermé avec du papier, sauf à l'extrémité opposée à la hotte où le tamis est manœuvré. Dans ces conditions, l'appel d'air produit par la hotte attire toutes les poussières dans la gouttière où elles se déposent et se classent par ordre de densité ou de finesse. Dans la hotte, des feuilles de papier sont déposées pour recueillir les fines poussières qui se déposent après leur passage dans la gouttière. La poussière

recueillie dans la hotte est mise à part ; celle de la gouttière est divisée en trois portions : sortie, milieu, entrée.

Le poids initial du minerai est 200 gr.

I Résidu sur le tamis.....	109 gr.	U^3O^8 gr.	0,09
II Entrée de la gouttière.....	57 —		0,87
III Milieu — —.....	12 —		0,19
IV Sortie — —.....	8 —		0,07
V Hotte.....	5 —		0,04
VI Perte.....	9 —		
	200 —		1,26

ce qui donne les chiffres suivants :

Produit séparé %	Teneur en U^3O^8 %	Répartition de l' U^3O^8 %
I. — 54,5	0,082	7,15
II. — 28,5	1,526	69,04
III. — 6	1,588	15,08
IV. — 4	0,875	5,56
V. — 2,5	0,800	3,16
VI. — 4,5		99,99

Cette opération, quoique faite assez grossièrement et avec un appareillage très primitif montre que l'on peut concentrer 70 % de l'urane et à fortiori le radium, dans environ 30 % (fract. II) du minerai primitif. Ce procédé est donc plus avantageux que celui des tables.

Le manque de matière première m'a empêché de poursuivre ces essais.

Il est probable qu'en étudiant le degré de pulvérisation et l'entraînement des poussières par un réglage précis du courant d'air, on pourrait arriver à une séparation meilleure.

Il n'est pas possible de comparer cette expérience avec celle des tables, puisque lorsque j'ai fait l'analyse des différentes fractions, les poids de celles-ci ne m'ont pas été communiqués. Mais on peut dire que par le broyage à sec l'urane se trouve concentré d'une façon plus nette dans les fractions séparées par criblage.

En admettant que l'on supprime le vannage, on aura séparé le minerai en deux portions, l'une de 54,5 % à peu près stérile et l'autre de 45,5 % renfermant la partie utile.

En partant d'un minerai moyen à 0,5 % d'urane, on l'amène à une teneur d'environ 1,1 %, soit 11 kgr. d'urane à la tonne qui correspond d'après les résultats précédents à 2,1 mgr. de radium par tonne de concentré.

§ 4. — TRAITEMENT CHIMIQUE DES CONCENTRES. — Les essais furent faits sur la fraction de 57 grammes.

Celle-ci est très fortement argileuse, elle se prête mal à un épuisement par passage de solution d'acide dilué, par mouvement ascendant ou descendant, comme cela peut se pratiquer sur les matières sableuses.

Comme cette matière, même après concentration est encore pauvre, on ne peut envisager son transport.

Seul un traitement chimique approprié permettrait d'en tirer parti.

Pour faire un traitement sur place, il est nécessaire de transporter des réactifs et en particulier des acides. Le transport de l'acide chlorhydrique n'est pas possible ; il ne peut être enfermé que dans des touries de verre ou de grès, qui sont trop fragiles, ou trop lourdes ; de plus, il est difficilement accepté, en grande quantité, par les Compagnies de navigation.

Un seul acide peut convenir ; l'acide azotique à 40°B., qui peut voyager dans des cylindres en fer.

J'ai fait sur les concentrés l'essai suivant :

En partant de 50 gr. contenant 0 gr. 763 d'urane soit 1,526 %, qui occupent un volume de 45 cc. On les verse dans

30 cc. d'eau contenant 0 gr. 25 de BaCl^2 (ce qui correspond à environ 0 kgr. 500 par milligramme de radium). Dans ce produit pâteux est ajouté et mélangé intimement 1 cc. de NO^3H (ce qui correspond à 20 kgr. à la tonne). La matière est chauffée au bain-marie dans un becher recouvert d'un verre de montre sur lequel de l'eau est versée pour faire réfrigérant. Au bout d'une heure de contact, la pâte est délayée avec de l'eau distillée et amenée dans une éprouvette graduée à 250 cc. Après une forte agitation, on laisse reposer de façon à obtenir une solution limpide. Une légère couche de matière reste à la surface et refuse de les rassembler au précipité qui occupe alors 70 cc. En versant avec précaution, on peut séparer 170 cc. de liquide clair. La matière est émulsionnée à nouveau en amenant le volume à 250 cc. ; après une décantation, 160 cc. de liquide clair peuvent être à nouveau séparés.

En partant de 0 gr. 763 on devrait théoriquement obtenir les résultats suivants si tout l'urane entraînait en dissolution.

1 ^{re} Opération	Résidu	80 c/c	0,243 d'urane contenu	0,763
	Solution	170 c/c	0,520	
2 ^e Opération	Résidu	90 c/c	0,088	0,243
	Solution	160 c/c	0,155	

Ce qui représente une perte de 11,5 %.

Le manque de matière n'a pas permis de reprendre cette expérience, ni de doser le radium.

On a réuni les 170 cc. de la première opération et les 160 cc. de la deuxième, ils auraient dû renfermer 0,675 d'urane. Le résultat donné par l'analyse a été de 0,597, indiquent un rendement de 78,5 % environ. Ce qui accuse une perte supplémentaire de 10 % environ.

Comme j'ai pu le vérifier, le radium entre en dissolution en même temps que l'urane, il y a tout lieu de supposer qu'il en sera de même dans un traitement industriel.

§ 7. — PROJET DE TRAITEMENT INDUSTRIEL. — On peut édifier sur ces expériences un projet d'installation, qui permet-

trait de faire sur place un enrichissement, à la suite de la concentration mécanique.

Le minerai après broyage à sec et tamisage est versé dans une cuve contenant une solution de chlorure de baryum à 10 kgr. par mètre cube (en plus du produit nécessaire pour purifier l'eau, des sulfates qu'elle peut contenir).

Le minerai est versé à raison de 100 kgr. dans 60 litres d'eau et malaxé en pâte à l'aide d'un agitateur à palette et en opérant dans une cuve en bois ; on y verse 2 kgr. d'acide azotique concentré et on malaxe en versant peu à peu de l'eau bouillante pour échauffer la masse.

Enfin, on complète avec de l'eau purifiée jusqu'à 500 litres. On laisse décanter, on enlève la solution qui surnage, on la remplace par de l'eau purifiée. Après agitation et décantation, on réunit les deux solutions, que l'on précipite par le carbonate de sodium, dont on mettra le plus petit excès possible.

On séparera ainsi tous les métaux en solution, y compris le baryum, le radium et une partie de l'urane. Après décantation des eaux-mères, on versera le précipité sur toile et on le laissera sécher au soleil, sans le laver pour qu'il se prenne en masse ; ceci permettra de l'expédier en sacs, sans risque de perte, aux usines de concentration.

Cet essai n'a pu être exécuté en grand, faute de matière première, les mines n'étant plus exploitées depuis 20 ans.

*
**

Avant d'abandonner la question des minerais de Vananinkarena, j'exposerai les résultats de leur étude spectrographique (1).

Les phosphates d'urane de ce gisement sont barytiques, ce sont donc des uranocircites. L'étude spectrographique d'un échantillon bien séparé de la gangue a donné les résultats suivants :

Le classement est fait approximativement d'après l'intensité des raies observées dans l'ultra-violet.

(1) A. KARL, *Bull. Soc. Chim.*, T. XXXVII, p. 982, 1925.

Uranium	}	Dominants
Baryum		
Phosphore		
Strontium		
Calcium	}	Par ordre d'importance
Sodium		
Plomb		
Cuivre	}	A l'état de traces
Lithium		

La présence du strontium en quantités appréciables n'a pas encore été signalée dans les uranocircites; il semble qu'elle permette de caractériser les produits de ce gisement.

RECHERCHES SUR LES MINÉRAIS PRIMAIRES

§ 6. — Les minéraux primaires de Madagascar sont assez nombreux; cependant ils appartiennent tous à la catégorie des niobates d'urane, avec des quantités variables de titanés, de tantale et de terres rares (1).

Tous possèdent le même éclat gras avec une cassure très réfringente. Souvent ils ont une forme cristalline: celle-ci permet de les diviser en trois groupes:

a) Cubiques: la betafite, la samirésite, la blomstrandite, sous forme d'octaèdres ou de rhombododécaèdres réguliers ou en combinaisons;

b) Quadratique: la fergusonite en pyramides très aiguës.

c) Orthorhombiques: l'euxénite et la priorite fréquemment, la samarskite, plus rarement l'ampangabéite.

Ces minéraux renferment des quantités plus ou moins grandes d'eau, qui peuvent aller jusqu'à 10 ou 12 %. Leur résistance aux acides varie en raison inverse de leur état d'hydratation.

*
* *

J'ai pu rassembler un certain nombre d'échantillons de ces divers minéraux. Leur provenance exacte ne m'a pas été révélée, sauf pour un très petit nombre. Les euxénites sont en majorité,

(1) LACROIX, Minéralogie de Madagascar, 1922.

puis les bétafites et enfin quelques autres espèces minérales. Dans la plupart des cas je n'ai pu obtenir que de très petits échantillons. Ceux-ci ont été utilisés pour les recherches faisant l'objet de la troisième partie.

Sur les autres, plus massifs, après avoir prélevé des échantillons qui furent joints aux précédents, j'ai mélangé d'une part les euxénites, de l'autre les bétafites. Chacun de ces lots fut broyé et pulvérisé à l'Alsing, avec des galets de silex.

Ce sont ces deux échantillons qui font l'objet des essais de traitement dont il sera question ici.

L'analyse a donné :

	Bétafite	Euxénite
TiO ² + Nb ² O ⁵ + Ta ² O ⁵ + SiO ²	52,71	55,54
U ³ O ⁸	22,90	12,71
Terres rares	1,47	14,13
ThO ²	traces	0,60
Oxydes de fer et alumine	11,74	10,81
Chaux + magnésie	1,74	0,80
H ² O	4,70	1,46
Perte au feu	4,66	3,89
Total	99,92	99,94
U ³ O ⁸ + T.R.	24,37	26,84
U ³ O ⁸	15,5	0,9
T.R.		

§ 7.— TRAITEMENT DE L'EUXENITE ET DE LA BETAFITE.

— On trouve peu de renseignements sur le traitement industriel de la bétafite, minerai d'origine relativement récente. Par contre on connaît l'euxénite de Norvège depuis longtemps ; son traitement en vue de l'extraction des terres rares a été décrit par divers auteurs.

NILSON (1) l'attaque par fusion avec quatre fois son poids

(1) *Berichte den Deutschen Chemischen gessellschaft*, T. 13, 1880.

de bisulfate de potassium dans des capsules de platine. La masse fondue est pulvérisée et épuisée par l'eau. La solution aqueuse est additionnée d'ammoniaque, qui précipite les Terres rares, et les acides rares. Le précipité est repris par un excès d'acide nitrique et la liqueur soumise à une ébullition prolongée. Les acides rares précipitent. La solution décantée puis évaporée donne les nitrates de terres rares.

Ainsi Nilson semble indiquer, ce qui est vraisemblable à cause de l'acide libre en excès, que les acides rares passent en grande partie dans la solution aqueuse après reprise de la masse fondue par l'eau. Néanmoins, il est à présumer qu'une grande partie des acides rares restait insoluble. C'est dans ce résidu que le radium doit s'accumuler.

M. C. JAMES (1) mélange l'euxénite finement pulvérisée avec un excès d'acide sulfurique concentré dans des pots en fer de 10 litres. La masse est chauffée avec précaution jusqu'à ce qu'elle mousse fortement, on arrête le feu et on agite énergiquement. Il se produit une vive réaction. Lorsque le dégagement gazeux a cessé on chauffe par des gaz chauds et non par une flamme directe. On évapore ainsi rapidement l'excès d'acide sulfurique. La masse durcit, on termine complètement l'évaporation de l'acide. Si l'opération est bien conduite, le résidu gonfle et forme un gâteau, qu'on peut enlever facilement du récipient, au marteau et au ciseau. Si l'opération a été mal conduite, la masse devient si dure que l'on brise le récipient en cherchant à l'en détacher.

Le produit de la fusion est finement broyé, puis agité avec de l'eau dans une baratte. Lorsque la dissolution est terminée, on vide le tout dans une terrine et on laisse reposer 12 heures. Après ce temps les acides rares se déposent, la solution peut être syphonnée. Les acides rares sont filtrés et lavés à l'eau (on peut aussi laver par décantation).

Si le minerai n'est pas très finement pulvérisé, l'attaque est

(1) *Journal of the American Chemical Society*, XXXIV, 1332.

incomplète. La partie inattaquée peut être séparée des acides rares par agitation à l'eau suivie d'une décantation. Le minerai se dépose rapidement, les acides rares restent longtemps en suspension.

Cette méthode diffère de la précédente par le fait que l'excès d'acide sulfurique est éliminé, donc les acides rares restent entièrement dans la partie insoluble dans l'eau.

D'autre part, dans la méthode d'attaque par l'acide sulfurique et malgré la réaction vive indiquée par l'auteur, une partie du minerai peut rester inattaquée si celui-ci n'est pas parfaitement pulvérisé.

D'autres méthodes sont également indiquées par M. C. JAMES, sans indication des résultats obtenus. Ce sont, l'attaque par un mélange de bisulfate de potassium enrichi en acide sulfurique et le traitement par l'acide fluorhydrique. Ce dernier donne des résultats excellents, mais qui ne sont pas décrits. Elle exige un matériel en plomb et un générateur (en plomb) pour la préparation continue de l'acide fluorhydrique fumant.

LAWRENCE SMITH (1) indique que l'euxénite est énergiquement attaquée par l'acide fluorhydrique concentré. Le minéral réduit en poudre fine est mouillé avec son poids d'eau, puis traité par le double de son poids d'acide fluorhydrique fumant du commerce. L'attaque a lieu à froid, la masse s'échauffe, en quelques minutes la décomposition est effectuée. Pour la rendre plus complète, on chauffe au bain-marie pendant quelques instants, on chasse l'excès d'acide ; on reprend par l'eau bouillante (30 à 40 gr. d'eau pour 5 gr. de minerai. On jette sur un filtre et on lave avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique.

La liqueur filtrée contient les acides métalliques, le fer, le manganèse. Le précipité, insoluble, renferme toutes les terres rares et l'oxyde d'urane.

(1) C. R. LXXXVII, p. 146.

*
**

A l'époque où ces essais ont été faits, le but envisagé était uniquement la préparation des terres rares. J'ai repris ces expériences en vue du traitement industriel de ce minerai, pour en séparer les acides rares (qui peuvent servir à faire des pigments ou qui seraient utilisables pour la fabrication du niobium métallique, et ses alliages), l'urane, le thorium et le radium accompagné de mésothorium ainsi que, éventuellement, les terres rares. Je me suis proposé d'utiliser uniquement les réactifs industriels courants, à l'exclusion de l'acide fluorhydrique trop coûteux et d'un emploi mal commode, en usine. J'ai essayé les méthodes suivantes :

A. — *Traitement par l'acide sulfurique.* — 1.000 grammes d'euxénite pulvérisée et passée au tamis 60, sont malaxés avec une solution de 50 gr. de chlorure de baryum, évaporés à sec puis traités dans une marmite de fonte par 2 kgr. d'acide sulfurique à 66° ; après une demi-heure de chauffage, la masse s'épaissit, et il se dégage d'abondantes vapeurs blanches. On ajoute un kilo d'acide sulfurique. L'attaque est prolongée pendant deux heures en continuant à chauffer et en agitant continuellement. La matière jaunit, devient très épaisse. Après refroidissement, elle reste pâteuse ; elle est versée peu à peu dans 8 litres d'eau froide. Il se forme un précipité blanc d'acides rares mélangés de grains de matière inattaquée.

Le précipité est séparé par décantation et essorage, puis repris par 1 kg. d'acide sulfurique et chauffé comme la première fois. On le reprend par 3 litres d'eau. Le résidu est lavé. Il contient les acides rares, le sulfate de baryum radioactif et les sables inattaqués. Le résidu est traité par ébullition avec du carbonate de sodium, lavé et attaqué par l'acide chlorhydrique. Dans la solution obtenue, l'acide sulfurique précipite les sulfates radioactifs.

Pour séparer les acides rares du sable, il suffit de les mettre

en suspension dans l'eau, et de décanner rapidement ; après quelques lavages faits dans ces conditions la séparation est à peu près complète. Le sable restant pèse 200 grammes. La solution sulfurique, séparée du résidu, et qui contient les terres rares, l'urane, les impuretés est neutralisée par le carbonate de sodium, dont on ajoute un excès. (Deux kilos ont été nécessaires). On porte à l'ébullition, à l'aide d'un jet de vapeur d'eau, les 15 litres de solution. Après repos, l'urane qui se trouve dans la liqueur est séparée par essorage. On le précipite par les méthodes ordinaires (poids obtenu 57 gr. 7). Le précipité est dissout dans l'acide azotique étendu d'eau et maintenu à l'ébullition plusieurs heures, pour en séparer une petite quantité d'acides rares. La liqueur est traitée par l'acide oxalique qui donne les terres rares (poids d'oxydes, 160 grammes).

Les sulfates radioactifs obtenus ne pèsent que 36 gr. 4 au lieu de 45 gr. 9 que l'on aurait dû théoriquement retrouver. Ils devraient renfermer $34,4 \times 10^{-6}$ gr. de radium.

L'analyse des sulfates n'a donné qu'un rendement de $26,2 \times 10^{-6}$ gr. de radium, soit un rendement de 76 % dans les sulfates bruts. Il est probable que l'extraction industrielle du radium de ces sulfates serait assez laborieuse à cause de la présence d'une certaine quantité d'acides rares.

B. — *Traitement par l'acide sulfurique sous pression.* — On a vu que l'acide sulfurique attaque incomplètement l'euxénite, même après plusieurs reprises. Ce traitement présente en outre plusieurs inconvénients : formation d'abondantes vapeurs d'anhydride sulfurique, difficiles à arrêter industriellement, nécessité d'agiter continuellement la matière dans une atmosphère qui détériore rapidement le matériel, risque de prise en masse dans les récipients de fonte, qu'il faut briser ensuite.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai utilisé l'attaque par l'acide sulfurique dans des récipients clos.

L'appareil que j'ai employé est un obus de 75 mm. en acier. Sur le filetage de l'ogive est adapté un bouchon en acier portant un épaulement à la partie inférieure qui vient, par serrage

former joint étanche sur une rondelle d'aluminium reposant elle-même sur le rebord intérieur de l'obus. Une forte clé permet de fermer et d'ouvrir l'obus maintenu dans un étau, en vissant ou dévissant le bouchon.

Au fond de l'obus est disposé un lit d'amiante sur lequel on peut placer un gros tube à essai en verre. Dans ce tube on dispose le minerai à traiter, avec de l'acide sulfurique concentré.

Le chauffage de l'obus se fait dans un four électrique à résistance. J'ai utilisé un enroulement de fil de Nichrome sur un cylindre de carton d'amiante épais noyé dans une couche épaisse d'aluminate de chaux. Ce four est placé dans une boîte en tôle contenant du Kiesselguhr moyennement tassé.

Contre la paroi de l'obus, un couple de fer-Constantan est maintenu par une feuille de toile d'amiante ligaturée avec une ficelle de la même matière.

Le couple est relié à un galvanomètre qui est gradué par comparaison avec un thermomètre placé dans l'obus et en élevant très lentement la température.

Les essais d'attaque ont été faits sur 10 grammes de minerai, mélangé en pâte avec de l'acide sulfurique concentré, dans le tube à essais. On visse et on serre fortement le bouchon de l'obus puis on chauffe progressivement jusqu'à 400-410°, ce qui demande 2 h. 45 environ, on maintient cette température pendant 1/4 d'heure de façon que l'opération demande 3 heures de chauffage. On laisse refroidir jusqu'au lendemain.

L'obus est ouvert, il ne se produit aucun dégagement gazeux. Le tube renferme alors une matière blanche, sans trace de minerai non attaqué.

Si l'on a mis un excès d'acide sulfurique suffisant (40 à 45 cc.), la matière est pâteuse et peut être très facilement extraite du tube à essais.

Si l'on a mis la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour produire l'attaque complète du minerai, la matière est solide, dure, et adhère fortement au tube qu'il faut briser

et pulvériser avec le produit de l'attaque, pour l'épuiser ensuite à l'eau.

De nombreux essais d'attaque ont été faits par cette méthode, la matière n'a jamais débordé du tube de verre. Les attaques ont toujours été complètes, sauf dans le cas des minerais contenant du zircon. Ce silicate n'est pas attaqué et reste sous forme de sable que l'on retrouve à la partie inférieure du tube de verre.

Les essais ont été faits sur la betafite, l'euxénite, la samarskite, la blomstrandite et le zircon, sauf pour ce dernier, les résultats ont été satisfaisants.

J'ai comparé ce mode d'attaque à celui que l'on obtient au moyen de la fusion du bisulfate de potasse.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Par l'*acide sulfurique sous pression*, l'urane, les terres rares et les autres bases sont entièrement transformées en sulfates solubles, ainsi qu'une partie des acides rares, ceux-ci sont entièrement solubles dans beaucoup d'acide.

Lorsque cette attaque est faite en vue de l'extraction du radium, on mélange le minerai avec du chlorure de baryum en solution, puis on fait dessécher la matière à l'étuve. Après l'attaque sulfurique, on verse le contenu du tube dans un grand volume d'eau, on porte à l'ébullition, que l'on maintient avec un jet de vapeur. Les acides rares précipitent à peu près complètement en entraînant les sulfates de baryum-radium. Les bases restent dans la solution dont on peut les extraire facilement ensuite.

Le précipité obtenu peut être essoré assez facilement à la trompe, sans que la liqueur passe trouble. Son lavage est cependant assez long si l'on veut le faire sur le filtre. Il est préférable de remettre le précipité en émulsion dans de l'eau et de l'essorer à nouveau. La filtration sur toile est bien plus aisée, ce qui indique qu'au filtre presse, elle serait facile.

On obtient ainsi une quantité de matière précipitée qui, pour les euxénites et les betafites, par exemple, représente

60 % d'acides rares, plus le poids de sulfates de baryum-radium, soit 10 % du poids du minerai.

c'est-à-dire { 6 gr. d'acides rares
1 gr. de sulfates radioactifs.

J'indiquerai plus loin le traitement de ce précipité.

L'attaque par le *bisulfate de potassium*, se fait très complètement sur le minerai finement pulvérisé, mais il faut élever la température jusqu'au rouge et agiter fortement en raclant le fond du récipient, pour éviter la formation de croûtes très dures qui recouvrent du minerai non attaqué.

Lorsqu'on reprend la masse par l'eau, la dissolution est longue, à cause du résidu insoluble abondant qui recouvre la matière solide. Si on la pulvérise avant de traiter par l'eau, elle se reprend en masse. Cet inconvénient est dû à la présence des acides rares et à la formation des sulfates doubles de terres rares et de potassium qui forment un magma visqueux.

Si l'on agite continuellement et que l'on fasse tomber la matière finement pulvérisée par petites portions dans l'eau, la dissolution se fait mieux. Mais la pulvérisation de la masse fondue est rendue difficile par l'excès de bisulfate qui empâte le broyeur et quoi qu'il en soit la dissolution se fait toujours très lentement.

L'essorage du précipité est pénible, le lavage n'est jamais terminé, à cause des sulfates doubles de terres rares et de potassium qui se dissolvent lentement dans l'eau.

Le radium se trouve donc mélangé au baryum dans une masse d'acides rares et de sulfates de terres rares et de potassium.

Le poids du résidu obtenu est toujours plus élevé que dans le cas précédent. Ce résidu, en séchant, s'agglomère en fragments durs dont on ne peut continuer le traitement sans broyer finement.

Ces expériences montrent que le traitement par l'acide sulfu-

rique sous pression est plus rapide que le traitement au bisulfate, qui donne une séparation moins complète.

En résumé, le traitement sous pression permet : une attaque complète du minerai finement pulvérisé.

La dissolution facile, puisque le produit obtenu est pâteux après refroidissement. La séparation complète des bases dans la dissolution aqueuse. Des filtrations et lavages plus aisés du précipité des acides rares renfermant les sulfates de baryum-radium. Pas de fumées d'anhydride sulfurique. Aucun broyage de matière autre que le minerai. L'autoclave ne se détériore pas, étant donné qu'il n'est porté qu'à une température peu élevée, ne supporte qu'une faible pression, et n'est en contact qu'avec de l'anhydride sulfurique.

*
* *

Un essai sur l'euxénite a été fait dans un autoclave de fortune constitué par un tube d'acier de 80 mm. de diamètre et de 28 cm. de longueur fermé à ses deux extrémités par des bouchons taraudés du commerce en fonte malléable. Les joints étaient assurés par une très mince feuille de carton d'amiante.

Ce tube était chauffé dans le four électrique à résistance déjà décrit, et la température contrôlée au moyen du couple.

Dans le tube j'ai placé 100 gr. d'euxénite avec 450 gr. d'acide sulfurique à 68°. J'ai chauffé 4 heures comme il a été dit.

Pour agiter la matière, je retournais le tube qui était placé verticalement en le faisant reposer alternativement sur un bouchon puis sur l'autre.

En renouvelant cette manœuvre toutes les dix minutes, le brassage de la matière était assuré.

Après refroidissement, j'ai versé le contenu de l'obus dans 1.500 cc. d'eau. Le précipité qui s'est séparé contenait un résidu sableux (silice et zircon) légèrement gris qui s'est déposé

immédiatement. Après repos de 24 heures, le sulfate de baryum-radium était entièrement rassemblé et il a pu être séparé de la liqueur opalescente par simple décantation. L'analyse a montré qu'il ne renfermait qu'une petite quantité d'acides rares ; son poids y compris le résidu était de 19 gr. 8.

La dissolution traitée par le carbonate de sodium en excès à l'ébullition a donné un volumineux précipité qui filtre aisément. Il renferme les acides rares, les terres rares et les autres bases, sauf l'urane, qui se sépare ainsi.

Le traitement du précipité en vue de la séparation des terres rares se fait par l'acide chlorhydrique, on maintient longtemps à l'ébullition la liqueur diluée pour précipiter les acides rares que l'on essore. Les terres rares sont précipitées dans la liqueur par l'acide oxalique.

Les acides rares ainsi obtenus ne sont pas blancs. Il serait nécessaire de les soumettre à des purifications, mais ceci sort du cadre de cette étude.

Cette méthode a permis de traiter en dix opérations un kilo d'euxénite qui a donné environ 200 grammes de précipité radioactif constitué par un mélange de sulfates de baryum-radium et d'acides niobique et titanique.

C'est sur ce précipité qu'ont été faits des essais de traitement en vue de la séparation des sulfates radioactifs que je décrirai plus loin.

Ce mode de traitement de l'euxénite consiste à limiter l'hydrolyse des acides rares en les conservant dans une dissolution d'une concentration convenable en acide sulfurique, mais qui cependant soit assez diluée pour que les sulfates alcalino-terreux n'y soient que très faiblement solubles.

L'expérience a montré qu'en traitant les 550 grammes (du produit de l'attaque de 100 gr. de minerai, par 450 gr. d'acide sulfurique), par 1.500 cc. d'eau, on obtient le meilleur résultat avec l'échantillon dont il est question ici.

Un perfectionnement a pu être apporté à cette méthode, de la façon suivante :

C. — *Altération artificielle.* — Les parties altérées par hydratation naturelle des minerais primaires de Madagascar se pulvérisent très facilement et s'attaquent plus rapidement par les acides que les parties intactes.

Les parties altérées sont jaunes, colloïdales, d'aspect mat, les autres sont brillantes, noires ou brunes, avec un éclat gras.

Cette altération se produit dans la nature avec une très grande lenteur ; c'est par son mécanisme que les minerais secondaires prennent naissance aux dépens des minerais primaires.

En produisant artificiellement cette altération, le traitement des minerais primaires peut être rendu plus aisé.

Dans ce but, j'ai étudié l'action de l'eau chaude sous pression.

Le minerai très finement pulvérisé (tamis 100 ou 120) est mis dans un récipient de verre non bouché, avec de l'eau.

Ce récipient est suspendu dans un autoclave de façon qu'il surnage une nappe d'eau.

L'appareil que j'ai employé est constitué par un tube en acier fermé, au moyen de la soudure autogène, à sa partie inférieure et à l'autre extrémité avec un tampon d'acier maintenu par six boulons, sur un joint de carton.

Le tampon est traversé par un tube qui est relié à un manomètre.

Cet autoclave est chauffé par un bec de gaz à sa partie inférieure.

J'ai cherché à mettre en évidence l'influence de la pression et du temps sur l'euxénite et la betafite, en présence de l'eau et de la vapeur.

Les essais ont été contrôlés par le dosage de l'urane sur les produits de ce traitement, après attaque avec les acides chlorhydrique et sulfurique, en comparaison avec les mêmes minerais, n'ayant pas été traités à l'autoclave, qui servaient de témoins. Sur ces différents essais les dosages ont permis de contrôler les quantités de matières solubles dans les acides.

Les attaques ont été faites avec un grand excès d'acide (en quantité connue), pendant le même temps dans toutes les expériences.

Le mode opératoire est le suivant :

10 grammes de minerai sont traités par l'eau à l'autoclave à une pression P pendant un temps T.

Après refroidissement, la fiole est retirée de l'autoclave. Son

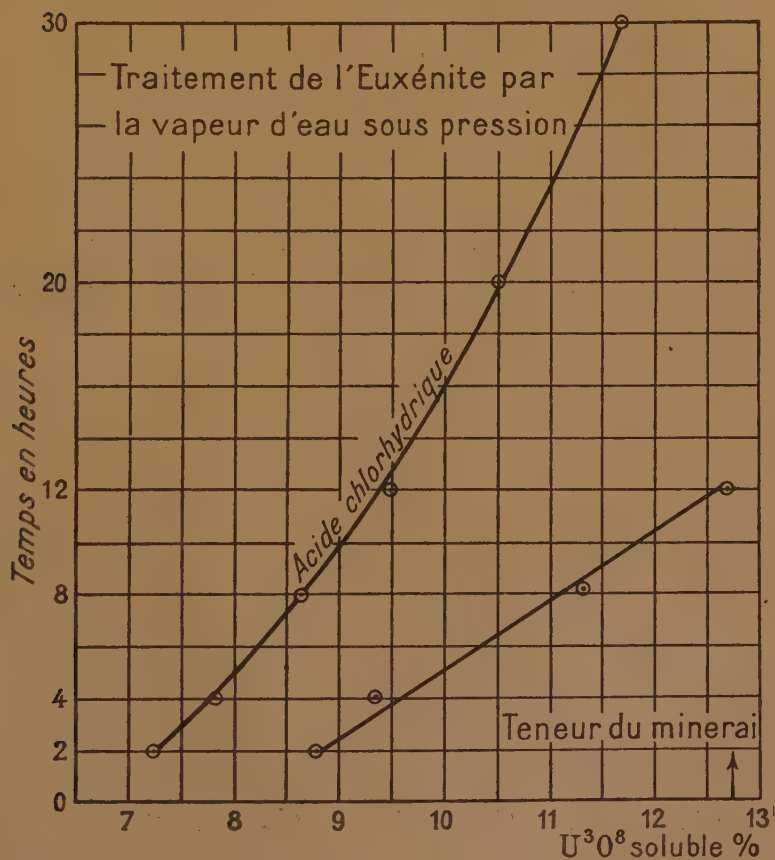


FIG. 7

contenu est recueilli sur un filtre en verre poreux, en essore.

Le creuset filtrant et son contenu sont placés dans un becher

Traitement par l'acide sulfurique

Pression en atmosphères	Temps en heures			
	2	4	8	12
2	8,89	9,29	11,50	12,64
3	8,30	9,37	11,62	12,70
5	8,95	9,17	11,59	12,71
6	9,02	9,46	11,50	12,67
Poids d' U^3O^8 soluble rapporté à 100 gr. de minerai :				
Moyennes	8,77	9,32	11,30	12,67
Moyenne des témoins : 8,82.				

Ces essais montrent que le traitement à la vapeur d'eau sous faible pression ne donne pas des résultats très différents, lorsqu'on fait varier P entre 2 et 6 atmosphères ; il est vrai qu'il est assez difficile de maintenir cette pression constante pendant toute la durée des essais, avec le dispositif que j'ai utilisé. Seules, les moyennes obtenues ont réellement une signification.

Par contre, l'effet de la durée T des expériences est très net. La désagréation du minerai est efficace surtout lorsqu'elle est suivie d'un traitement par l'acide sulfurique. Avec l'acide chlorhydrique on arrive, même après 30 heures, à une limite qui pourrait probablement être dépassée, mais comme la courbe se relève assez rapidement, il faudrait poursuivre l'expérience au moins 60 heures pour que le minerai devienne entièrement attaquant.

Dans les essais de 12 heures suivis de l'attaque sulfurique, on

trouve après filtration, un résidu gris, de sable et de zircon. Il est en moyenne de 3,22 % et constitue la gangue.

Cette méthode permet donc d'amener l'euxénite dans un état d'altération tel que la partie utile devienne plus facilement soluble dans les acides et en particulier dans l'acide sulfurique, qu'elle ne l'était dans la matière primitive.

Essais sur la betafite dont l'analyse est donnée précédemment :

La betafite a été traitée dans les mêmes conditions que l'euxénite par la vapeur d'eau sous pression.

Le minerai est ensuite repris par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ainsi qu'il a été dit à propos de l'euxénite.

Les résultats des traitements ont été contrôlés par les dosages d'urane à la fois sur le minerai traité et sur des témoins de même poids, qui ont été attaqués dans les mêmes conditions.

Traitement par l'acide chlorhydrique

Pressions en atmosphères	Temps en heures			
	2	4	8	12
2	19,92	20,95	22,39	22,60
4	19,87	21,20	22,38	22,82
6	19,70	21,35	22,46	22,89
Moyenne	19,83	21,16	22,41	22,77
Poids d' U^3O^8 soluble rapporté à 100 gr. de minerai.				
Témoins	19,60			

Il y a une légère amélioration de l'attaque par le traitement sous pression, cependant, même après 12 heures, celle-ci n'est pas encore complète.

Traitement par l'acide sulfurique

Pressions en atmosphères	Temps en heures			
	2	4	8	12
2	22,86	22,90	22,87	22,90
4	22,89	22,88	22,89	22,91
6	22,87	22,90	22,88	22,90
Moyenne	22,87	22,89	22,88	22,90
Poids d'U ³ O ⁸ soluble rapporté à 100 gr. de minéral.				
Témoins	22,90			

L'attaque de la betafite par l'acide sulfurique ne justifie pas ce traitement, cependant, j'ai remarqué que celle-ci est beaucoup plus rapide et n'excède pas 3 minutes après le traitement de 12 heures, alors qu'elle nécessite plus longtemps pour être totale avec la bétafite non traitée.

Le produit de l'attaque chlorhydrique filtre très difficilement, à cause de la formation de gelées, ce qui explique dans une certaine mesure les variations des résultats du tableau.

Au contraire, le produit de l'attaque sulfurique filtre très bien, sur creuset filtrant, à condition de mettre une quantité d'acide sulfurique suffisante pour dissoudre entièrement les acides rares. Cette solution s'obtient avec 30 à 35 cc. d'acide

sulfurique concentré pour la betafite dont il est question ici. La solution sulfurique peut être étendue de 30 à 50 % de son volume d'eau sans se troubler. Cette solution est stable et peut être conservée plusieurs jours sans déposer. Elle se filtre mieux que la liqueur sulfurique concentrée puisque sa viscosité est plus faible. On peut d'ailleurs diluer encore cette dissolution jusqu'au moment où elle devient opalescente.

Le résidu de l'attaque laisse insoluble la silice du zircon et un peu d'ilménite, comme dans le cas de l'euxénite.

*
**

Ces expériences montrent que la méthode qui donne les meilleurs résultats pour l'attaque des niobates primaires de Madagascar, est un traitement par l'eau et la vapeur d'eau sous pression prolongé pendant 10 à 12 heures. Puis l'attaque par l'acide sulfurique concentré qui, à la température de l'ébullition se produit en quelques minutes.

Si le traitement a pour but la séparation des métaux radioactifs, le minerai est additionné d'un sel de baryum, qui entraînera les éléments recherchés, à l'état de sulfates insolubles. Pour éviter une filtration de liqueurs très fortement sulfurique, ce qui est d'une réalisation difficile industriellement, on les recueillera par décantation, ou centrifugation dans un appareil en grès.

Les solutions acides contiennent l'urane, les terres rares et les acides rares dont la séparation chimique ne présente aucune difficulté.

D. — *Extraction du radium.* — Dans les traitements qui viennent d'être décrits, le radium est entraîné par le baryum que l'on a ajouté à cet effet.

Suivant les méthodes d'attaque utilisées, bisulfate, acide sulfurique, bouillant, acide sulfurique sous pression, traitement

par l'eau et la vapeur sous pression, suivi d'attaques chlorhydrique ou sulfurique, le précipité radioactif est plus ou moins souillé d'acides rares, non dissous, ou précipités par hydrolyse, ainsi que des impuretés naturelles du minerai, silice, zircon, etc...

Ce précipité se lave plus ou moins facilement suivant sa composition, sa filtration est d'autant plus difficile qu'il est plus chargé en acides rares. En outre, comme il arrive souvent que les acides passent au travers des filtres, ils entraînent une petite quantité de radium.

Le lavage par décantation qui au début se fait facilement donne après deux ou trois opérations, des suspensions colloïdales qui ne déposent plus.

La centrifugation permet de séparer d'une façon satisfaisante la partie la plus dense du précipité, qui renferme les éléments radioactifs.

Sur un échantillon de sulfates bruts non lavés, provenant d'un traitement d'une euxénite par fusion au bisulfate accusant une teneur de 117 mgr. de radium à la tonne, j'ai fait le dosage du radium dans les eaux séparées par centrifugation de deux grammes de précipité.

J'ai fait 7 lavages avec chaque fois 20 cc. d'eau.

Après centrifugation, les eaux évaporées dans une capsule de platine sont additionnées d'un peu de sulfate de baryum inactif et dosé par la méthode des bisulfates fondus décrite au chapitre II, première partie.

1^{er} lavage, environ 0,5 mgr. par tonne d'eau

2^e lavage, environ 0,01 mgr. par tonne d'eau

Lavages suivants non dosables.

Au delà du 6^e lavage, la centrifugation devient très pénible.

Mais pratiquement on peut arrêter après le 4^e lavage car les eaux séparées par centrifugation, qui sont assez limpides, ne renferment qu'une faible quantité de sulfates alcalins en dissolution.

*
* *

Le précipité obtenu ainsi, ou par toute autre méthode de lavage est mélangé avec trois fois son poids de carbonate de sodium et mis dans l'autoclave avec 8 à 10 fois son volume d'eau.

L'autoclave que j'ai fait construire porte à sa partie inférieure une tubulure très courte munie d'une vanne qui est prolongée par un tube de décharge.

Cet autoclave est suspendu sur un cadre de bois par deux axes qui permettent de le placer horizontalement ou verticalement et même de lui donner un mouvement de balancement qui permet d'agiter son contenu.

Le chauffage se fait à l'aide d'un bec de gaz.

La pression est contrôlée par un manomètre fixe au couvercle, celui-ci est maintenu sur un joint de carton par six boulons. La capacité totale est de 4 l.160 et la capacité utile est de 2 l.500.

L'autoclave chargé ainsi qu'il a été dit, est chauffé pendant 1 h. 1/2 à 2 heures et amené à une pression de 3 à 4 atmosphères.

Le carbonate de sodium réagit sur les sulfates alcalino-terreux suivant l'équilibre de Guldberg et Waage en donnant du sulfate de sodium et des carbonates alcalino-terreux. Pour bloquer cette réaction, dans les conditions favorables au résultat cherché, il suffit de refroidir brusquement le mélange. Ceci s'obtient en ouvrant rapidement la vanne du tube de décharge et en recueillant le contenu de l'autoclave dans un grand volume d'eau froide.

Les carbonates radioactifs décantent très rapidement en entraînant toutes les impuretés qui étaient mélangées aux sulfates. On lave ce précipité par décantation jusqu'à complète élimination du sulfate de sodium. On termine par un dernier

lavage avec une solution très diluée de chlorure de baryum et l'on filtre à l'essoreuse.

Les carbonates sont redissous dans l'acide chlorhydrique que l'on a purifié à l'aide d'une petite quantité de chlorure de baryum.

Les chlorures filtrés peuvent être mis en fractionnement.

La présence des impuretés ordinaires des minerais ne modifie pas sensiblement le rendement en carbonates.

Dans les conditions qui ont été décrites, la transformation des sulfates de baryum-radium en carbonates atteint 90 à 95 %. La composition du mélange n'est pas modifiée, l'opération ne produit donc aucun fractionnement. Le résidu non transformé peut bien entendu être ajouté à une opération suivante. Toutefois, au bout d'un certain nombre de traitements, il est nécessaire de faire une nouvelle attaque sulfurique de ces résidus pour en éliminer les acides rares dont l'accumulation rend les décantations et les filtrations difficiles.

En utilisant les produits obtenus par traitement à l'eau et la vapeur sous pression, et reprise par l'acide sulfurique, la quantité d'acides rares qui reste avec les sulfates radioactifs est faible, leur élimination par l'acide sulfurique peut être faite moins fréquemment que lorsque l'on traite les produits obtenus au moyen des bisulfates alcalins.

La présence de la silice et de la zircone dans les sulfates a pour effet d'user assez rapidement les sièges de la vanne de décharge et par conséquent de mettre celle-ci hors de service.

RÉSUMÉ

Deuxième Partie. — Chapitre I

En France le radium ne se rencontre que sous forme de minerais secondaires et dans d'assez nombreuses localités.

L'étude détaillée d'un des rares gisements qui furent l'objet de travaux miniers importants, a été faite, afin de rechercher le mode de formation et de répartition des minerais radioactifs du sol français. Ce gisement est dans le Puy-de-Dôme.

Des prélèvements faits dans le sens horizontal et le sens vertical du gisement, et suivis d'analyses, ont montré que la concentration se fait uniquement au voisinage de la surface du sol. L'uranium des profondeurs du filon est drainé en solution dans les eaux minérales. Il précipite alors superficiellement grâce à l'évaporation, à la présence de chaux ou du cuivre, à l'acide phosphorique contenu dans les terres végétales. Ainsi prennent naissance les autunites et les chalcolithes. La soddite ne serait qu'un produit de simple évaporation des eaux carbonatées.

Les analyses montrent que les eaux uranifères remontent par des chemins privilégiés, qui aboutissent à des poches de concentration, seules susceptibles d'exploitation. Cependant la teneur peu élevée du contenu de ces poches, exige la recherche de procédés de concentration.

A cet effet, on a profité de la friabilité de la partie radioactive du minerai pour la séparer sous forme de poussière de la partie stérile beaucoup plus dure. C'est un procédé d'auto-pulvérisation. Celui-ci ne peut être mis en œuvre que dans l'eau, à cause de la légèreté et de la finesse de certaines portions de la

partie radioactive. En opérant dans l'air les pertes seraient importantes.

L'opération se fait en deux temps : concassage dans un courant d'eau, puis autobroyage dans un trommel spécial où le minerai doit séjourner durant un temps bien déterminé, afin que la concentration soit efficace. La partie radioactive est recueillie dans les boues. La concentration est d'autant plus élevée que le minerai est moins argileux. Les concentrés peuvent être traités chimiquement par deux méthodes : solubilisation du radium dans l'acide chlorhydrique et séparation de la gangue insoluble ; insolubilisation du radium à l'état de sulfate, puis transformation de celui-ci en carbonate par le carbonate de sodium en solution aqueuse et sous pression. Cette dernière méthode est seule applicable lorsque les minerais contiennent des sulfures.

Chapitre II

A Madagascar on trouve des minerais primaires très variés et des minerais secondaires. Les premiers gisent dans des poches et se présentent sous forme de nodules plus ou moins gros. Leur exploitation est donc assez laborieuse, mais leur teneur moyenne est assez élevée.

Un seul gisement secondaire, voisin d'Antsirabé, a fait l'objet d'une étude approfondie. Il se présente en couches horizontales de tourbes où sont incluses des paillettes d'uranocircite à faible teneur. Ce gisement est assez étendu.

Le traitement direct en vue de l'extraction du radium n'est pas réalisable, il est nécessaire de concentrer. La méthode de traitement au trommel précédent est inapplicable à cause de la présence d'une quantité trop importante d'argile. On a utilisé un auto-broyage tamisage à sec, qui peut être suivi ou non d'un vannage. On a pu ainsi atteindre des concentrations convenables.

Le traitement chimique de ces concentrés a été étudié spécialement pour une application à pied d'œuvre, dans un matériel primitif. On attaque les concentrés, dans une cuve munie d'un agitateur, par l'acide nitrique (seul transportable dans le fer). Les liqueurs sont séparées par décantation. On y précipite tous les éléments solubles par le carbonate de sodium. Le précipité est séché au soleil sur toiles, c'est ce produit que l'on pourrait expédier aux usines de traitement, pour en extraire ensuite les matières utiles.

L'uranocircite de ce gisement contient du strontium, ce qui paraît être un caractère spécifique.

*
* *

Les minerais primaires de Madagascar sont généralement des niobates d'urane, plus ou moins complexes.

Deux présentent une importance particulière, l'euxénite et la betafite. Ils sont relativement abondants.

L'euxénite a fait l'objet de nombreux travaux. Elle était connue bien longtemps avant d'avoir été trouvée à Madagascar, contrairement à la betafite.

Les procédés d'attaque mentionnés dans la littérature ont surtout pour fin la préparation des terres rares. Ils ont été essayés en vue de la séparation du radium. Les résultats n'ont pas été satisfaisants, à cause de la présence du niobium et des difficultés que présente son élimination. Par contre l'acide sulfurique sous pression a donné de bons résultats. Ce mode d'attaque rend la séparation des précipités plus aisée.

Une modification avantageuse de ce traitement consiste à faire précéder l'attaque acide par une altération par l'action de l'eau et de sa vapeur sous pression. La vitesse d'attaque par les acides, et en particulier par l'acide sulfurique, est très notablement accrue. On peut même éviter l'emploi de l'autoclave, pour réaliser cette dernière opération ; la dissolution

se fait alors en chauffant le minéral dans un excès d'acide, jusqu'à apparition de vapeurs d'anhydride sulfurique. Le produit de l'attaque est étendu d'eau, en quantité telle que l'hydrolyse des acides rares ne se produisent pas. La liqueur peut alors être filtrée et ainsi séparée du radium, qui reste sous forme de sulfate mélangé au baryum (ajouté à cet effet) et de la gangue siliceuse.

Les sulfates radioactifs sont traités par une solution de carbonate de sodium, à l'autoclave, sous pression. Les carbonates obtenus refroidis brusquement, pour éviter la rétrogradation de la réaction, sont filtrés, puis lavés. En les reprenant par l'acide chlorhydrique, on obtient des chlorures, qu'il ne reste plus qu'à soumettre au fractionnement.

TROISIEME PARTIE

RECHERCHES SUR UNE RELATION ENTRE CERTAINS CONSTITUANTS DES MINERAIS PRIMAIRES DE MADAGASCAR

Bien des hypothèses ont été faites sur des relations possibles entre les constituants des euxénites.

RAMMELSBERG avait cru entrevoir entre la teneur en fer ferreux et l'oxyde d'urane d'un côté, et la quantité de terres yttriques de l'autre, un certain rapport, qui n'a pas été confirmé dans la suite.

Otto HAUSER et F. WIRTH (1) indiquent que le scandium et l'ytterbium y sont relativement très abondants, la proportion de ces terres augmente, en même temps que la teneur en acide titanique. La teneur de la scandine peut atteindre 0,06 %.

Dans les euxénites riches en acide titanique, le samarium et le praséodyme font défaut, par contre dans les euxénites riches en niobates, ces deux terres sont présentes, mais elles ne se rencontrent plus dans les titanoniobates, alors que la présence du cérium et du néodyme est mis en évidence.

Dans certaines euxénites la teneur en samarium dépasse 2 % et celle du gadolinium 0,5 %.

Otto HAUSER et F. WIRTH ont indiqué que lorsque le tantale augmente en même temps que la teneur en titane s'abaisse, le samarium apparaît.

La présence et la quantité de thorium dépend de la quantité relative d'acide titanique. Si ce dernier fait défaut, ou ne se présente qu'en faible quantité, le thorium fait défaut.

Les auteurs indiquent que le thorium ne se rencontre jamais

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, XV, II. 443.

dans ces minéraux comme composant indépendant. La zirconie serait un constituant intégral des euxénites, ainsi que **BLOMSTRAND** l'avait affirmé. Le fait a été confirmé par **KIESEWETTER**, puis par **HOFFMANN** et **PRANDTL**.

Les terres de l'euxénite renferment environ 6 à 8 % de terres cériques, une autre partie composée de terres yttriques contient $1/3$ à $3/7$ de terres erbiques ; le reste est principalement de l'yttrium.

OTTO HAUSER et **F. WIRTH** indiquent également que lorsque la teneur en acide titanique croît, le holmium et le dysprosium augmentent vis-à-vis de l'erbium.

*
**

Ces travaux ont été faits sur des euxénites provenant de Norvège ou de la Caroline du Sud,

Ces renseignements sont donnés à titre bibliographique, on peut en déduire que l'étude approfondie des euxénites pourrait probablement conduire à des constatations quantitatives intéressantes sur le groupe des terres rares. L'étude chimique de ce groupe est actuellement parfaitement éclaircie, grâce aux travaux de **M. G. URBAIN** ; tous les termes ont été caractérisés et identifiés.

On peut se demander pour quelle raison certaines terres se trouvent dans ces minéraux à l'état de traces, alors que les termes voisins y sont en abondance ? Comment expliquer, que dans les mêmes espèces minérales recueillies en Norvège, à Madagascar ou sur d'autres gisements, les mêmes terres se trouvent dans des proportions voisines, sans admettre des relations possibles entre les constituants ? Comment ne pas voir dans ces terres, qui voisinent toujours avec les éléments radioactifs, une suite de substances dont l'évolution serait d'une durée extrêmement étendue, avec des termes dont la vie serait longue ou brève, comme dans les séries radioactives ?

Partant de ces hypothèses, j'ai fait un travail sur certains minerais primaires de Madagascar, cherchant à mettre en évidence une relation entre l'uranium et les terres rares. Avant d'en faire l'exposé, j'indiquerai que si les terres rares se rencontrent en abondance dans les minéraux primaires, j'ai pu également mettre en évidence leur présence dans des résidus de traitement de l'autunite de Portugal, qui se présentaient sous forme de boues ferrugineuses, que l'on avait séparé de l'urane par le carbonate de sodium.

Les résidus provenaient du traitement de plusieurs centaines de tonnes de minerai de Guarda, dont on avait pu extraire quelques décigrammes de radium.

Ces boues furent traitées en vue de préparer des concentrés d'actinium. J'en ai extrait une très petite quantité de terres rares, dans lesquelles les terres cériques roses dominaient.

Je ne crois pas qu'il faille attribuer la présence de ces terres rares aux éléments minéralogiques des pegmatites qui supportent l'autunite. Le traitement par l'acide chlorhydrique très dilué, n'aurait pu les amener en dissolution. La présence de ces terres reste à expliquer dans des minéraux de formation très récente, et dont j'ai exposé l'origine précédemment.

*
* *

LES NIOBATES D'URANE DE MADAGASCAR

La minéralogie a donné des noms divers à une série de substances qui ont entre elles une parenté chimique bien marquée.

Leur aspect, leur densité, leur composition centésimale justifient les différentes appellations minéralogiques, au point de vue chimique, et même industriel, il n'en est pas de même, ainsi que le montrent les tableaux suivants : (1)

(1) LACROIX, *Minéralogie de Madagascar*.

	Nb ² O ⁵	Ta ² O ⁵	TiO ²	ThO ²	U ³ O ⁸	T.R.	Fe ² O ³ Al ² O ³ CaO, etc. Sn Bi Pb
Ampangabeite	34,80	8,90	4,90	2,50	19,40	4,60	13,00
Fergusonite .	50,10			2,07	6,15	37,35	2,56
Hatchettolite.	56,60			0,96	14,15	1,46	8,97
Samarskite ..	43,60	11,15	1,42	1,05	8,70	13,55	8,63
Samirésite ...	45,80	3,70	6,70		21,20	0,20	9,55
Bétafite	34,80		18,30	1,30	26,60	1,50	7,12
Blomstrandite	23,30	28,50	10,80		18,10	2,80	6,85
Euxénite	33,70		19,10	1,54	16,40	21,82	4,67

En réunissant ensemble les acides rares on obtient :

	Ac. rares	U ³ O ⁸ + T.R.	Autres constituants
Ampangabeite	48,60	24,00	13
Fergusonite	50,10	43,50	2,56
Hatchettolite	56,60	15,61	8,97
Samarskite	56,17	22,25	8,63
Samirésite	56,20	21,40	9,55
Bétafite	53,10	28,10	7,12
Blomstrandite	62,62	20,90	6,85
Euxénite	52,80	38,22	4,67
Moyennes	54,52	26,74	7,67

Ces principaux types de minéraux appartiennent tous à la même espèce chimique, ce sont des niobates d'urane et de terres rares, avec plus ou moins d'impureté.

Le premier tableau montre que les acides rares entrent en

moyenne dans la proportion de 54,5 %, que les oxydes de terres rares ajoutés à l'oxyde d'urane représentent 26,7 % et les impuretés diverses, non compris l'humidité, font 7,7 %.

Entre les différents membres de cette famille il existe une parenté bien marquée, quoique moins nette que dans la classe des feldspath par exemple. Ici les différents termes ne sont pas isomorphes.

En considérant les terres rares et l'urane, on constate que lorsque la teneur en urane est élevée, la proportion d'oxyde de terres rares est faible et réciproquement.

Il y avait lieu de rechercher s'il n'existerait pas une relation entre l'urane et les terres rares, dans des séries d'échantillons de mêmes espèces minérales.

Un série de 14 betafites et une autre de 21 euxénites de Madagascar de provenances très diverses ont été analysées. J'ai également déterminé leur radioactivité et leur teneur en radium. Sur les terres rares extraites, je n'ai pu faire aucune séparation à cause de la faible quantité de matière dont je disposais. Je n'ai pas fait le traitement par le sulfate de potassium pour séparer les terres cériques des terres yttriques, car ce mode de séparation ne donne que des résultats très incertains. Par contre, j'ai déterminé leur poids atomique moyen.

Résultats obtenus :

BETAFITES I

Numéro	U^3O^8 %	T.R. %	$\text{U}^3\text{O}^8 + \text{T.R.}$	$\frac{\text{U}^3\text{O}^8}{\text{T.R.}}$
1	7,5	3,6	11,1	2,1
2	17,0	6,7	23,7	2,55
3	17,1	12,8	29,9	1,35
4	17,4	4,4	21,8	3,93
5	17,5	4,35	21,85	4,02
6	17,6	3,3	20,9	5,42
7	19,3	5,6	24,9	3,35

Nos	U ³ O ⁸	T.R.	U ³ O ⁸ + T.R.	U ³ O ⁸
	%	%		T.R.
8	19,6	0,95	20,55	21,02
9	20,0	1,8	21,8	10,9
10	21,15	5,0	26,15	4,25
11	21,4	4,2	25,6	5,1
12	21,5	3,75	25,25	5,75
13	21,75	5,05	26,8	4,28
14	22,7	1,1	23,8	20,5

Moyenne de la somme U³O⁸ + T. R. = 24, en éliminant l'échantillon N° 1 dont la teneur en urane, très inférieure aux autres, indique un échantillon particulièrement altéré ; ce qui est visible par son aspect, qui révèle une forte hydratation.

BETAFITES II

Numéro	Poids de Minéral analysé	Poids d'oxydes de Terres rares	Poids de Sulfates anhydres de Terres rares	Poids atomique moyen
1	0,8638	0,0311	0,0554	129,5
2	0,8403	0,0563	0,0932	159
3	0,8531	0,1092	0,1918	134,6
4	1,2038	0,0527	0,0920	137,4
5	0,9494	0,0413	0,0746	123,3
6	1,2151	0,0401	0,0722	125,9
7	0,7213	0,0638	0,1148	126,1
8	1,4526	0,0138	0,0247	127,9
9	0,8305	0,0152	0,0264	138,8
10	0,9420	0,0471	0,0805	145,2
11	1,2344	0,0516	0,0915	131
12	0,8560	0,0323	0,0571	132,3
13	1,2158	0,0614	0,1095	129,2
14	1,2818	0,0141	0,0252	128,4

BETAFITES III

Numéro	Activité	U %	Ra. %	$\frac{\text{Ra.}}{\text{U}}$	$\frac{\text{U}^3\text{O}^8}{\text{Ac}}$
1	0,58	6,35	$20,1 \times 10^{-7}$	$3,16 \times 10^{-7}$	12,9
2	1,37	14,4	47,3	3,29	12,4
3	?	14,5	47,9	3,31	?
4	1,10	14,75	48,2	3,27	15,7
5	1,11	14,85	47,31	3,19	15,7
6	1,04	14,95	52,07	3,49	16,9
7	1,05	16,35	55,6	3,40	18,4
8	0,89	16,6	57,8	3,49	22
9	1,09	17	56,5	3,32	18,4
10	1,21	17,9	57,5	3,21	17,6
11	?	18,15	60,4	3,33	?
12	0,91	18,2	59,9	3,29	23,7
13	1,18	18,4	56,8	3,09	17,4
14	?	19,25	64,8	3,36	?

$$\text{Moyenne ou rapport } \frac{\text{Ra}}{\text{U}} = 3,30 \times 10^{-7}.$$

EUXÉNITES I

Numéro	U ³ O ⁸ %	T. R. %	U ³ O ⁸ + T.R.	$\frac{\text{U}^3\text{O}^8}{\text{T.R.}}$
15	5,8	16,6	22,4	0,35
16	6,4	17,4	23,8	0,36
17	9,2	6,25	15,45	1,45
18	9,4	3,9	13,3	2,4
19	10	6,7	16,7	1,5
20	12,2	14,2	26,4	0,86
21	12,7	5,4	18,1	2,35
22	12,7	16,9	19,6	0,75
23	15,7	9,5	25,2	1,65
24	16,1	5,6	21,7	2,9
25	17,5	8,7	26,2	2
26	18,1	8,2	26,3	2,2

N ^{os}	U ³ O ⁸ %	T.R. %	U ³ O ⁸ + T.R.	U ³ O ⁸ T.R.
27	18,1	7,7	25,8	2,35
28	18,25	6,2	24,45	2,95
29	18,6	2,8	21,4	6,65
30	19,6	15,5	35,1	1,25
31	21,0	7,8	28,8	2,7
32	23,15	9,5	32,65	2,45
33	24,9	9,7	34,6	2,55
34	27,6	20,1	47,7	1,37
35	42,1	10,7	52,8	3,95

EUXÉNITES II

Numéro	Poids de minéral analysé	P. d'oxydes de terres rares	Poids de sulfat. anhyd. de T.R.	Poids atom. moyen
15	0,9108	0,1512	0,2717	126,5
16	0,9707	0,1689	0,2886	144,9
17	1,0144	0,0634	0,1057	155,8
18	0,8102	0,0316	0,0540	145,2
19	0,8507	0,0570	0,1041	121,2
20	0,9985	0,1418	0,2545	126,9
21	1,1676	0,0627	0,1082	141,4
22	1,0308	0,1742	0,3041	136,8
23	0,8984	0,0853	0,1584	116
24	0,9160	0,0513	0,0909	131,4
25	1,0458	0,0910	0,1658	121,3
26	0,8690	0,0710	0,1256	131,9
27	0,9048	0,0694	0,1272	120
28	0,9486	0,0591	0,0970	163,1
29	1,0821	0,0305	0,0516	149,4
30	0,7870	0,1220	0,2043	152,8
31	0,8961	0,0699	0,1295	116,7
32	0,9610	0,0913	0,1663	121,4
33	0,8422	0,0817	0,1441	133,1
34	1,0925	0,2196	0,3805	139,8
35	1,0804	0,1154	0,2102	122

EUXÉNITES III

N ^{os}	Activité	U %	Ra. ‰	$\frac{U^3O^8}{Aé}$	$\frac{Ra}{U}$
15	0,47	4,82	$15,4 \times 10^{-7}$	10,25	$3,21 \times 10^{-7}$
16	0,64	5,42	16,9	8,45	3,12
17	0,745	7,8	25,6	10,5	3,31
18	0,58	7,95	25,8	13,7	3,24
19	0,44	8,47	26,9	19,25	3,17
20	0,60	10,32	33,0	17,2	3,19
21	0,55	10,75	35,0	19,6	3,26
22		10,75	33,8		3,14
23	0,65	13,3	43,1	20,5	3,24
24	0,72	13,65	45,4	19,0	3,32
25		14,8	48,3		3,26
26	0,70	15,3	48,9	21,9	3,20
27	0,57	15,3	49,6	26,9	3,24
28	0,615	15,45	48,7	25,1	3,15
29		15,75	52,0		3,30
30	1,04	16,6	54,5	15,95	3,28
31	0,67	17,8	57,5	28,7	3,23
32	0,70	19,6	64,0	25,4	3,27
33	0,89	21,1	70,0	23,8	3,31
34	0,735	23,4	78,6	31,8	3,36
35	0,78	35,6	118,2	45,6	3,33

Moyenne du rapport $\frac{Ra}{U} = 3,24 \times 10^{-7}$.

MINÉRAUX DIVERS

N ^{os}		U ³ O ⁸ %	T.R. %	$\frac{U^3O^8}{+T.R.}$	$\frac{U^3O^8}{T.R.}$
36	Samiresite	19,4	0,2	19,6	95,0
37	Orangite	28,3	42,8	71,1	0,66
38	Blomstrandite ..	7,9	19,7	27,6	0,41
39	Blomstrandite ..	18,6	11,1	29,7	1,67

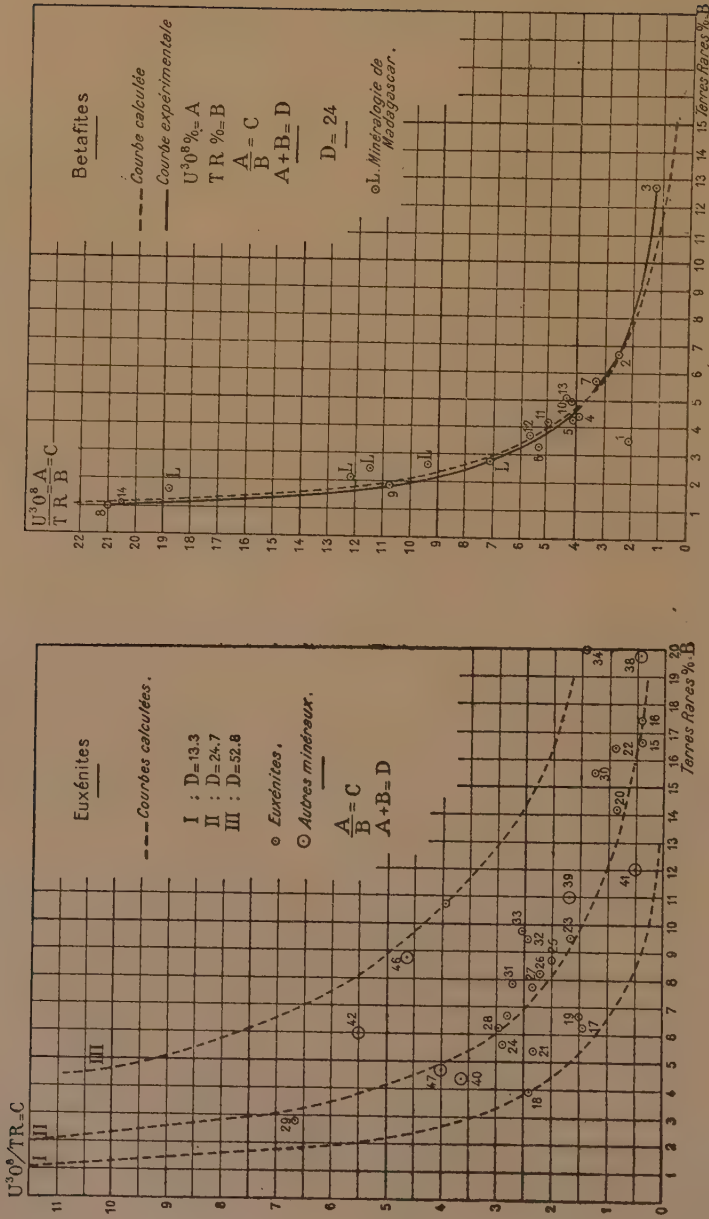


Fig. 8

Fig. 9

N°		U ³ O ⁸ %	T. R. %	U ³ O ⁸	U ³ O ⁸
				+ T.R.	T. R.
40	Samarskite	16,0	4,4	20,4	3,62
41	Samarskite	5,6	12,0	17,6	0,48
42	Fergusonite	33,8	6,0	39,8	5,47
43	Bastnaesite	4,2	67,4	71,6	0,06
44	Thortveitite	traces	16	16	
45	Thorite	traces	38,9	38,9	
46	Tschfkinite	40	8,7	48,7	4,6
47	Ampangabeite ..	19	4,7	23,7	4,05

Du premier tableau des betafites, on peut tirer, en éliminant le N° 1, que la teneur en urane varie peu, de 17 à 22,7, alors que celle des terres rares varie entre des limites beaucoup plus grandes, de 0,95 à 12,8 %, ce qui entraîne la variation du rapport $\frac{U^3O^8}{T. R.}$ de 1,35 à 21,02.

Mais la somme U³O⁸ + T. R. varie de 20,55 à 29,9, avec une moyenne de 24 % (1).

Si l'on pose $U^3O^8 = A.$

et $T. R. = B.$

en faisant $\frac{A}{B} = C$

$$A + B = D.$$

et que l'on construise une hyperbole équilatère en portant B en

(1) On peut expliquer l'abaissement de la teneur en urane par l'altération due aux agents atmosphériques qui appauvrit peu à peu les minerais primaires pour donner naissance aux minerais secondaires, mais les variations considérables de la teneur en terres rares ne peuvent s'expliquer de la même façon. Les terres rares moins solubles que l'urane sont probablement restées incluses dans le minerai.

abscisse (1) et C en ordonnée (2) ; et que l'on fasse $D = 24$, on peut placer dans le voisinage de cette courbe les valeurs correspondantes trouvées par l'analyse de ces betafites.

La valeur de D est dans l'ensemble assez constante, elle ne s'écarte de la courbe que de $\pm 4,62 \%$.

Il faut tenir compte que les échantillons examinés ne sont pas pour la plupart des pièces minéralogiques bien choisies et séparées des impuretés courantes, telles que le mica ou la colombite, mais au contraire des minerais commerciaux.

On peut faire l'hypothèse que les betafites étaient à l'origine de composition chimique sensiblement définie.

Mais s'il en était ainsi, la variation des terres rares ne pourrait s'expliquer que de deux façons. Ou bien par leur élimination sous l'action d'agents géophysiques ou géochimiques, ou encore par leur formation au sein même du minéral, par suite d'une filiation possible mais encore inconnue. On devrait alors trouver une relation entre la teneur en terres rares et certains constants physiques de cette série de corps. Ainsi, par exemple, leurs poids atomiques moyens devraient se présenter en ordre de valeurs décroissantes.

J'ai fait des déterminations de poids atomiques sur les oxydes séparés au cours des analyses. Les nombres obtenus se présentent sous forme d'une suite incohérente. Ceci ne peut indiquer d'une façon certaine que la loi n'existe pas.

Les terres sont en majorité de la série yttrique avec prédominance d'yttrium. Son poids atomique faible peut expliquer dans une certaine mesure cette incohérence apparente, comme il sera exposé plus loin.

Pour les euxénites, les courbes sont moins nettes, cependant,

(1) On aurait pu tracer une courbe en mettant en abscisse les valeurs de A, mais le rapport $\frac{B}{A}$ aurait eu des valeurs inférieures à l'unité.

(2) $B = y$; $\frac{A}{B} = x$; $\frac{A}{B} + 1 = \frac{D}{B}$; $y(x + 1) = D$.

sur les 21 échantillons étudiés, une série de 11 est voisine des betafites, la valeur de D est est 24,7. Mais trois autres séries pour lesquelles D = 15,6, 34,45 et 50,2 s'écartent nettement de la série principale.

Ici, l'urane varie dans des limites considérables 5,8 à 42,1 % et les terres rares de 3,9 à 20,1 %. Cependant que la somme $U^3O^8 + T. R. = D$ varie de 13,3 à 52,8 % et le rapport $\frac{U^3O^8}{T.R.}$ de 0,35 à 3,95, sauf pour un échantillon (6,65).

L'examen des courbes indique néanmoins un groupement très marqué des points vers la partie médiane voisine de D = 24,7.

Cette courbe est voisine de celle des betafites.

La somme $A + B = U^3O^8 + T. R.$ tend à se rapprocher d'une constante D.

Si le rapport $\frac{A}{B} = C$ est tel que la somme $A + B = D$, lorsque A croît B décroît, donc lorsque la teneur en urane diminue celle des terres rares augmente.

En classant les betafites dans l'ordre suivant on obtient :

N ^{os}	$U^3O^8 = A$	T.R. = B	$\frac{A}{B}$	A + B
3	17,1	12,8	1,35	29,9
2	17	6,7	2,55	23,7
7	19,3	5,6	3,35	24,9
4	17,4	4,4	3,93	21,8
5	17,5	4,35	4,02	21,85
10	21,15	5	4,25	26,15
13	21,75	5,05	4,28	26,8
11	21,4	4,2	5,1	25,6
6	17,6	4,3	5,42	20,9
12	21,5	3,75	5,75	25,25
9	20	1,8	10,9	21,8
14	22,7	1,1	20,5	23,8
8	19,6	0,95	21,02	20,55

On voit que dans l'ensemble U^3O^8 croît, pendant que T. R. décroît, alors que le rapport $\frac{A}{B}$ croît dans l'ordre où les **betafites** se trouvent réparties sur la courbe.

Les euxénites peuvent être classées d'une façon analogue.

N ^{os}	$U^3O^8 = A$	T. R. = B	$\frac{A}{B}$	A + B
15	5,8	16,6	0,35	22,4 x
16	6,4	17,4	0,36	23,8 x
22	12,7	16,9	0,75	19,6
20	12,2	14,2	0,86	26,4 x
30	19,6	15,5	1,25	35,1
34	27,6	20,1	1,37	47,7
17	9,2	6,25	1,45	15,45
19	10,0	6,7	1,5	16,7
23	15,7	9,5	1,65	25,2 x
25	17,5	8,9	2,0	26,2 x
26	18,1	8,2	2,2	26,3 x
27	18,1	7,7	2,35	25,8 x
21	12,7	5,4	2,35	18,1
18	9,4	3,9	2,4	13,3
32	23,15	9,5	2,45	32,65
33	24,9	9,7	2,55	34,6
31	21,0	7,8	2,7	28,8
24	16,1	5,6	2,9	21,7 x
28	18,25	6,2	2,95	24,45 x
35	42,1	10,7	3,95	52,8
29	18,6	2,8	6,65	21,4 x

En considérant seulement les échantillons qui sont voisins de la courbe $A + B = 24,7$ et qui sont marqués d'une x, on voit que les choses se passent comme dans le cas précédent des **betafites**.

Les valeurs des autres échantillons sont trop écartées de cette courbe et trop peu nombreuses dans chaque série, pour pouvoir intervenir dans le classement.

Les euxénites sont de composition moins bien définie que les betafites. Il serait nécessaire de faire intervenir un nombre d'échantillons beaucoup plus grand, pour pouvoir les classer sur des courbes.

La variation des poids atomiques des betafites s'étend entre 123,3 et 159. La moyenne des mesures est de 133,2.

Pour les euxénites, les poids atomiques extrêmes sont 116 et 163,1 et la moyenne des mesures est 134.

Dans ces minerais, la séparation des terres yttriques, des terres cériques par le sulfate de potasse a donné, d'après PISANI :

Betafites :	Euxénites :
Terres rares, 1,5 %.	Terres rares, 22,2 %.
Terres yttriques, 0,9.	Terres yttriques, 16.
Terres cériques, 0,6.	Terres cériques, 6,2.

On peut calculer les poids atomiques moyens en supposant les proportions suivantes de terres rares dans le mélange afin de chercher une explication aux résultats obtenus par les mesures.

		Betafite			Euxénite
		5 parties			5 parties
Cerium P.A.	140,25	2,5 —	P.A. 142	2,5 —	P.A. 142
Lanthane	138,9	1,75 —		1,75 —	
Neodyme	144,27	0,5 —		0,5 —	
Prascodymé	140,92	0,25 —		0,25 —	
Samarium	150,43	10		10	
Gadolinium	157,26	4,5 —	123,5	6,75 —	120,8
Terbium	159,2	1 —		1,5 —	
Erbium	167,7	3,5 —		5,25 —	
Ytterbium	173,6	1 —		1,5 —	
Yttrium	88,9	9 —		12,5 —	
Scandium	45,10	12 —		1,5 —	
		20		30,00 —	
Poids atomique calculé		129		131,8	

Dans ces mélanges en faisant varier les proportions d'yttrium, on obtient les poids atomiques suivants :

30	% d'Yttrium	P. A.	129
27,6	—	—	131
25,20	—	—	132
22,2	—	—	134
19,3	—	—	135,5
16	—	—	137,5
12,5	—	—	139,5
8,7	—	—	142

Si l'on faisait varier les proportions de scandium, les poids atomiques pourraient atteindre des valeurs encore moins élevées.

* *

Il y avait lieu de rechercher si le rapport $\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$ ne serait pas en relation avec les teneurs en terres rares. Le rapport $\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$ indique dans une certaine mesure l'âge du minéral, si une partie de l'urane est éliminée par un phénomène géochimique récent la valeur du rapport ne peut qu'augmenter.

Voici les résultats obtenus pour les betafites :

N ^{os}	$\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$	$\frac{\text{U}^{238}}{\text{T.R.}}$	T.R.
13	$3,09 \times 10^{-7}$	4,28	5,02
1	3,16	2,1	3,6
5	3,19	4,02	4,35
10	3,21	4,25	5
4	3,27	3,93	4,4
2	3,29	2,55	6,7
12	3,29	5,75	3,75
3	3,31	1,35	12,8
9	3,32	10,9	1,8
11	3,33	5,1	4,35
7	3,40	3,35	5,6
6	3,49	5,42	3,3
8	3,49	21,02	0,95

Les euxénites donnent :

N ^{os}	$\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$	$\frac{\text{U}^{238}\text{O}^8}{\text{T.R.}}$	T.R.
16	$3,12 \times 10^{-7}$	0,36	17,4
22	3,14	0,75	16,9
28	3,15	2,95	6,2
19	3,17	1,5	6,7
20	3,19	0,86	14,2
26	3,20	2,2	8,2
15	3,21	0,35	16,6
31	3,23	2,7	7,8
18	3,24	2,4	3,9
23	3,24	1,65	9,5
27	3,24	2,35	7,7
21	3,26	2,35	5,4
25	3,26	2,0	8,7
32	3,27	2,45	9,5
30	3,28	1,25	15,5
29	3,30	6,65	2,8
17	3,31	1,45	6,25
33	3,31	2,55	9,7
24	3,32	2,9	5,6
35	3,33	3,95	10,7
34	3,36	1,37	20,1

Le graphique suivant exprime les résultats de ces deux tableaux.

La courbe des betafites, à part une forte oscillation vers son centre montre dans son allure générale une tendance à s'incliner et se rapprocher de l'abscisse.

Celle des euxénites dont les oscillations ont une grande amplitude est plus resserrée que celle des betafites.

Elle semble indiquer une moins grande altérabilité de ce genre de minéral aux agents géochimiques ou bien une époque de formation moins étendue que celle des betafites.

Malgré les oscillations de la courbe, la répartition des points

est sensiblement égale de part et d'autre, en considérant à la fois les euxénites et les betafites, de l'axe des moyennes, sa

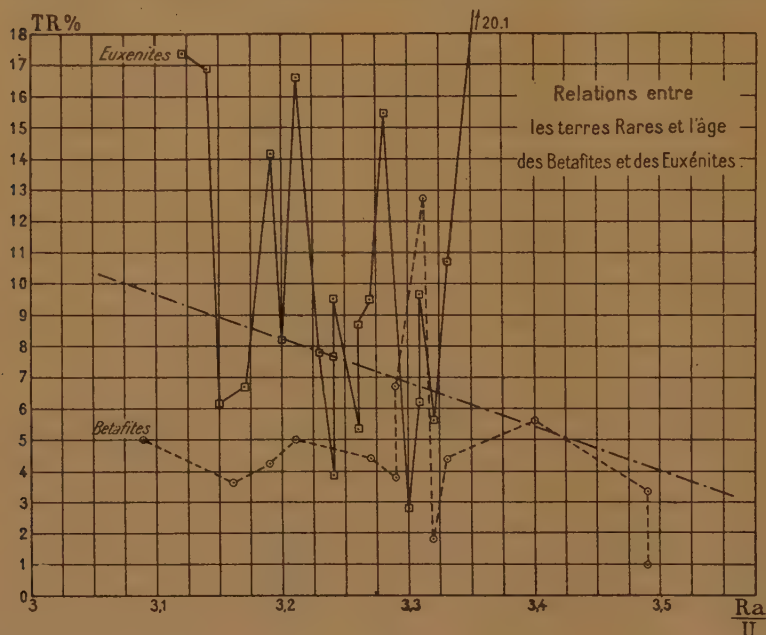


Fig. 10

position est nettement inclinée dans une direction favorable à l'hypothèse d'une relation entre le rapport $\frac{Ra}{U}$ et la teneur en terres rares.

*
* *

La moyenne des poids atomiques des betafites et des euxénites est voisine de 133,5, ce qui correspondrait à une teneur de 23 à 24 % d'yttrium.

Une étude du fractionnement des terres rares extraites sur de grandes quantités de minerai pourrait donner les éléments nécessaires pour vérifier ce calcul. Mais le problème de la

séparation quantitative des terres yttriques n'est pas encore résolu. Il n'est donc pas possible de pousser plus avant cette étude.

Comme complément à ce travail qui portait sur un nombre assez grand de minéraux de provenances diverses, j'ai fait l'analyse de quelques échantillons appartenant à d'autres espèces minérales de Madagascar, afin de voir s'ils se plaçaient également sur les courbes tracées pour les euxénites et les bétafites.

Les N^{os} 38 et 39 Blomstrandite

40 et 41 Samarskite

42 Fergusonite

46 Tscheffkinite

47 Ampangabeite

se placent à l'intérieur des courbes de l'euxénite ; cinq d'entre eux sont voisins de la courbe $D = 24,7$, seuls les N^{os} 42 et 46 s'en écartent mais se rapprochent de la courbe $D = 52,8$, ce qui semblerait indiquer que la quantité de terres rares diminue lorsque le rapport augmente de valeur.

D'autre part, les moyennes des rapports $\frac{Ra}{U}$ des bétafites et des euxénites qui sont : $3,30 \times 10^{-7}$ et $3,24 \times 10^{-7}$ fournissent un rapprochement de plus entre les propriétés physico-chimiques de ces deux espèces minérales.

Les mesures d'activités, et les rapports $\frac{U^3O^8}{Ae}$ ne sont donnés qu'à titre documentaire et en complément des recherches sur cette série. Elles n'ont pu fournir aucune indication supplémentaire sur les relations précédemment exposées.

Au contraire, les dosages de radium sont en bonne concordance avec l'urane et le rapport $\frac{U^3O^8}{T.R.}$ donne les valeurs de même sens que le rapport $\frac{U^3O^8}{T.R.}$

Les chiffres obtenus pour la détermination des poids atomiques, m'ont permis de calculer les rapports moléculaires entre l'urane et les terres rares contenus dans les bétafites et les euxénites.

En partant du fait qu les sulfates de terres rares sont de la forme $(\text{SO}_4)^3 \text{M}^2$, il est possible de calculer le nombre de molécules de $(\text{SO}_3 \times 3)$ correspondant à une molécule d'oxyde de M^2O^3 .

Par différence entre les poids d'oxydes et de sulfates anhydres de terres rares, on trouve précisément la valeur de SO_3 , qu'il suffit de rapporter au poids de minerai mis en expérience. Le résultat obtenu permet de calculer en prenant la molécule d' U^3O^8 comme unité, le nombre de molécules de M^2O^3 correspondant.

Les tableaux suivants indiquent les résultats trouvés, rangés par ordre de valeurs décroissantes. En regard sont inscrites les valeurs croissantes des rapports $\frac{\text{U}^3\text{O}^8}{\text{T.R.}} = \frac{\text{A}}{\text{B}}$. Des flèches réunissent les échantillons portant les mêmes numéros.

BETAFITES

N°	Molécules de M^2O^3		N°	$\frac{\text{A}}{\text{B}}$
3	2,0	→	3	1,35
1	1,95	→	1	2,1
7	1,3	→	2	2,55
2	0,9	→	7	3,35
5	0,71	→	4	3,98
4	0,65	→	5	4,02
13	0,645	→	10	4,25
10	0,59	→	13	4,28
6	0,53	→	11	5,1
11	0,51	→	6	5,42
9	0,43	→	12	5,75
12	0,28	→	9	10,9
14	0,13	→	14	20,5
8	0,13	→	8	21,02

Cinq couples de deux sont très régulièrement inverses, et les quatre couples extrêmes se correspondent exactement.

EUXÉNITES

N ^{os}	Molécules de M ² O ³		N ^{os}	$\frac{A}{B}$
15	8,05	→	15	0,35
16	6,72	→	16	0,36
22	3,47	→	22	0,75
20	3,22	→	20	0,86
27	3,10	→	30	1,25
19	1,93	→	34	1,37
30	1,88	→	17	1,45
34	1,87	→	19	1,50
23	1,82	→	23	1,65
17	1,60	→	25	2,00
25	1,44	→	26	2,20
26	1,24	→	27	2,35
32	1,17	→	21	2,35
31	1,10	→	18	2,40
21	1,08	→	32	2,45
33	1,05	→	33	2,55
18	1,03	→	31	2,70
24	0,95	→	24	2,90
28	0,77	→	28	2,95
35	0,73	→	35	3,95
29	0,37	→	29	6,65

Si on laisse de côté les 4 flèches descendantes, on peut dire que le classement est sensiblement le même dans les deux listes d'euxénites.

Ces résultats ne sont pas encore d'une netteté suffisante pour pouvoir donner une vérification à l'hypothèse qui fait l'objet de ces recherches.

En utilisant tous les résultats obtenus pour les betafites et les euxénites et en les classant par ordre de valeur croissante des

teneurs en urane, on obtient le tableau suivant dans lequel on a mis en regard le nombre de molécules de M^2O^3 :

Ce tableau fait l'objet du graphique correspondant sur lequel on remarque qu'un assez grand nombre de points sont voisins de l'axe qui a été tracé entre les points extrêmes, que le nombre de points qui s'en écartent d'une façon notable n'est pas important relativement à ceux qui en sont rapprochés. L'allure générale de la courbe tend à donner une confirmation assez vague, il est vrai, d'une filiation possible entre l'urane et les terres rares.

Mais, comme je l'ai déjà indiqué, une partie de l'urane a pu disparaître sous une action différente de celle que l'on observe en radioactivité. Cette quantité d'urane disparue peut changer les abscisses de certains points qui se trouvent sous l'axe. Cela semblerait indiquer que cet axe est plus écarté des abscisses, si les minéraux qui ont été étudiés n'avaient pas été plus ou moins profondément altérés.

EUXÉNITES ET BETAFITES CLASSÉES
SUIVANT LA TENEUR EN URANE

U ³ O ⁸	Molécules de M ² O ³
5,8	8,05
6,4	6,72
7,5	1,95
9,2	1,60
9,4	1,03
10	1,93
12,2	3,22
12,7	1,08
12,7	3,47
15,7	1,82
16,1	0,95
17	0,9
17,1	2
17,4	0,65

U^2O^8	Molécules de M^2O^3
17,5	0,71
17,5	1,44
17,6	0,53
18,1	1,24
18,1	3,10
18,25	0,77
18,6	0,35
19,3	1,3
19,6	0,13
19,6	1,88
20	0,43
21	1,10
21,15	0,59
21,4	0,51
21,5	0,28
21,75	0,645
22,7	0,13
23,15	1,17
24,9	1,05
27,6	1,87
42,1	0,73

Au début de ces recherches je me suis attaché principalement au traitement des minerais primaires, en vue de l'extraction des éléments qui entrent dans leur constitution. Le travail qui fait l'objet du chapitre III ne fut commencé qu'après avoir remarqué les rapports qui semblaient exister entre l'urane et les terres rares de la betafite.

La possibilité de ces relations exigeait une vérification sur un nombre d'échantillons plus important que celui que je possédais. L'étude devait également porter sur d'autres espèces minéralogiques voisines. M. DUMAS, ingénieur en chef des mines de Madagascar, que je tiens à remercier ici, a pu me faire parvenir quelques échantillons en adressant un appel aux prospecteurs. Malheureusement la plupart de leurs envois

sont d'origine inconnue et les quantités qui me furent adressées n'ont jamais dépassé quelques grammes. Ceci a rendu difficile,

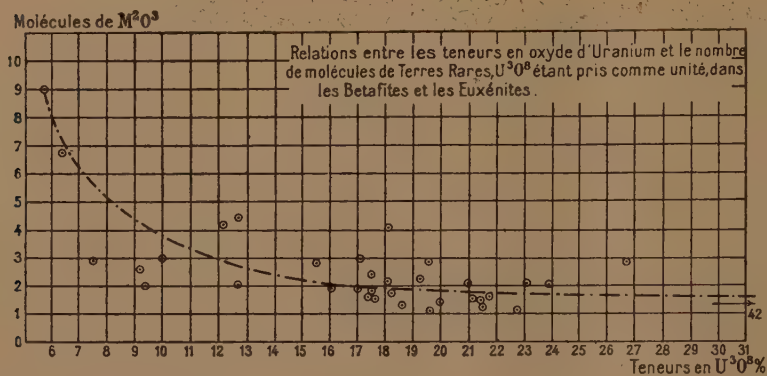


FIG. 11

en particulier pour les betafites, les déterminations de poids atomiques.

Dans ces conditions, je ne puis définitivement choisir entre les hypothèses qui seraient susceptibles de rendre compte d'un rapport entre l'urane et les terres rares des minéraux primaires de Madagascar. Je puis seulement indiquer que les essais que j'ai tentés font soupçonner qu'il peut en être ainsi, mais cette étude mérite d'être continuée dans des conditions plus favorables avec des échantillons copieux, d'origine connue, et surtout prélevés dans des conditions géologiques telles que l'on puisse avoir une idée de leur état d'altération.

Je me propose de continuer cette étude et en particulier de faire des déterminations aussi exactes que possible sur la nature des terres rares, des minerais de Madagascar et de toute autre provenance. Il semble bien que pour élucider cette question, il soit nécessaire de dresser une statistique de résultats aussi étendue que possible, à cause de la complexité des éléments du problème.

RÉSUMÉ

Troisième Partie

Les euxénites ont fait l'objet de travaux ayant pour but de rechercher des relations entre leurs constituants.

En considérant les terres rares et l'urane, on constate que dans les minéraux primaires, la somme de la teneur de ces oxydes est un nombre assez constant, particulièrement pour les betafites. Ceci revient à dire que lorsque la quantité d'urane décroît, celle des oxydes de terres rares augmente linéairement. L'hypothèse quelque peu risquée d'une filiation entre ces éléments pourrait rendre compte de cette particularité. On a cherché à donner quelque valeur à cette manière de voir par des dosages, des mesures d'activité, des déterminations de poids atomiques, et en traçant des courbes utilisant les rapports entre les résultats trouvés. Aucune conclusion définitive n'a pu être formulée, bien que certains résultats aient été favorables à l'hypothèse. On a fait intervenir l'âge des minéraux, certains rapports moléculaires entre les terres rares et l'urane, des hypothèses sur l'état d'altération des minéraux, ainsi que la teneur des différentes terres rares d'après les poids atomiques moyens. Si une filiation existe, elle ne pourra être mise en évidence qu'en examinant un très grand nombre d'échantillons et en utilisant des moyens d'investigation très perfectionnés.

Dans l'état actuel de la question la relation entre l'urane et les terres rares se présente comme un résultat empirique.

CONCLUSIONS

Le but de ce travail est le traitement industriel de certains minerais radioactifs d'origine française, en vue de l'extraction de ceux de leurs constituants qui présentent un intérêt pratique. Comme complément à cette étude, et sur les minerais primaires de Madagascar, j'ai recherché analytiquement une relation hypothétique entre l'uranium et les terres rares qui entrent dans leur constitution.

J'ai obtenu certains résultats nouveaux, en particulier :

Une méthode de dosage industrielle et rapide du radium dans les minerais primaires du genre niobate d'urane ainsi que dans les sulfates bruts de fabrication, qui évite des séparations analytiques, filtrations et lavages. Les résultats présentent une approximation suffisante pour la pratique courante, qui peut être confiée à des aides de laboratoire.

J'ai étudié en détail le gisement de Saint-Rémy-sur-Durolle (Puy-de-Dôme), principalement en vue d'établir la formation des minerais secondaires, particulièrement intéressante en ce point, puisqu'elle comporte à la fois de la soddite, qui n'avait jamais été signalée en France, de la chalcélite et de l'autunite. J'ai montré que cette formation était due à des mouvements ascendants de solutions radioactives.

Ces eaux venant des profondeurs, passent par des cheminées constituées par des fissures verticales dans un filon de quartz. Arrivées à la surface, l'urane se précipite par évaporation dans les craquelures de la roche en présence des phosphates du sol.

Ces minerais d'une teneur très faible ont fait l'objet d'une étude de concentration hydro-mécanique.

Une méthode générale a été mise au point, un appareillage spécial et nouveau a été créé puis appliqué aux minerais secondaires pauvres encastrés dans des roches dures, ou contenant

des éléments durs ; méthode qui s'applique particulièrement à l'extraction des minerais qui, comme la soddite, donne une poussière très fine et très légère.

L'application de cette méthode à la concentration des autunites pauvres, des tourbes de Vananinkarena à Madagascar, n'était pas possible à cause de la présence d'une grande quantité d'argile ; un autre procédé de concentration mécanique à sec, a permis d'obtenir des produits pour lesquels un traitement chimique spécial a été établi. Ce mode de traitement pourrait être utilisé à Madagascar sur le gisement dont il est question.

A l'exclusion des betafites, les minerais primaires de Madagascar et principalement les euxénites, n'ont jamais fait l'objet d'exploitations industrielles importantes, à cause de la difficulté de leur mise en solution. Je me suis attaché à étudier systématiquement différentes méthodes qui pourraient convenir pour leur traitement. J'ai en particulier montré que l'acide sulfurique sous pression permet de les désagréger complètement.

J'ai indiqué que par un traitement préalable par l'eau et la vapeur d'eau à faible pression, on agit d'une façon favorable pour leur dissolution ultérieure dans l'acide sulfurique bouillant ; dissolution qui se fait alors en quelques minutes sans dégagement de vapeurs d'anhydride sulfurique.

J'ai appliqué le traitement, par les dissolutions de carbonate de sodium sous pression, pour transformer les sulfates radioactifs en carbonates.

Ainsi le traitement industriel de la betafite et surtout de l'euxénite, pourrait être fait presque aussi facilement que celui de la monazite, que l'on pratique dans les usines qui préparent les sels de thorium.

L'euxénite est relativement abondante à Madagascar ; la totalité des exportations de 1908 à 1930 n'a pas dépassé 12.500 kgr., elles ont cessé en 1925.

Il semble bien que ce soit la difficulté de son traitement qui ait empêché le développement de son exploitation.

Ceci apparaît nettement lorsque l'on examine les exportations de betafites, minerais cependant plus rare et plus cher mais qui est plus facilement soluble dans les acides.

De 1908 à 1927, 79 tonnes furent exportées. A cette date, qui correspond au développement des gisements du Katanga, les exportations cessent complètement.

Par cette étude, j'ai voulu montrer que le radium pouvait être extrait industriellement soit de minerais très pauvres, soit de minerais d'un traitement considéré comme difficile.

Ces méthodes ont été étudiées avec du matériel réduit, mais tel qu'il pourrait être mis en œuvre dans une exploitation plus grande. Je me suis attaché en particulier à n'utiliser que des machines simples, pouvant être installées dans le voisinage des mines, matériel qui ne nécessite qu'une force motrice peu importante et qui donne un débit satisfaisant. Les chiffres de débit variant avec la nature des minerais n'ont pas été donnés au cours de cet exposé.

J'ai également cherché, dans les méthodes de traitements chimiques, à n'utiliser que les produits de la grande industrie, à l'exclusion de tous autres réactifs.

Enfin, j'ai utilisé les réactions sous faibles pressions qui peuvent être obtenues dans des autoclaves en tôle d'acier, ne présentant aucune caractéristique particulière, qui sont de construction et d'usage courants dans l'industrie chimique.

Mes recherches sur la constitution des minerais primaires de Madagascar ne portent pas sur un nombre suffisant d'échantillons pour pouvoir donner une conclusion définitive à l'hypothèse d'une relation entre l'uranium et les terres rares, qu'ils renferment.

Certaines difficultés se présentent dans l'étude de cette question.

Tout d'abord, le manque de matières premières d'origine géologique bien déterminée, puis l'état d'altération quelquefois profond d'un certain nombre d'échantillons, enfin, le manque de méthodes quantitatives de séparation des terres yttriques.

TABLE DES FIGURES

1. — Madagascar, carte des exploitations de bétafite.
2. — Statistique des exportations des minerais radioactifs de Madagascar.
3. — Appareil pour le dosage du radium.
4. — Coupe de la mine de Saint-Rémy-sur-Durolle.
5. — Courbe des teneurs en radium de la mine de Saint-Rémy-sur-Durolle.
6. — Coupe d'une installation de trommel auto-broyeur.
7. — Courbe des attaques par les acides de l'euxénite, après traitement par la vapeur d'eau sous pression.
8. — Courbe des relations entre l'urane et les oxydes de terres rares, dans les bétafites.
9. — Courbe des relations entre l'urane et les oxydes de terres rares, dans les euxénites et divers minéraux radioactifs.
10. — Courbes des relations entre les oxydes de terres rares et l'âge des bétafites et des euxénites, d'après le rapport $\frac{\text{Ba}}{\text{U}}$.
11. — Courbe des relations entre les teneurs en urane et le nombre de molécules de terres rares, dans les bétafites et les euxénites.

TABLE DES MATIÈRES

Première Partie

CHAPITRE PREMIER

§ 1. — Avant-propos	9
§ 2. — Historique et généralités	9, 11

CHAPITRE II

§ 1. — Dosage du radium dans les minerais secondaires	17
§ 2. — Dosage du radium dans les minerais primaires	9
§ 3. — Dosage du radium dans les minerais insolubles dans les acides	21
§ 4. — Dosage de l'uranium dans les minerais secondaires	28
§ 5. — Dosage de l'uranium dans les minerais primaires	29
§ 6. — Dosage des terres rares dans les minerais primaires	30
§ 7. — Détermination des poids atomiques des terres rares	30
RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PARTIE	33

Deuxième Partie

CHAPITRE PREMIER

§ 1. — Les minerais de France	35
§ 2. — Etude sur le gisement de Saint-Rémy-sur-Durolle	36
§ 3. — Sur le traitement mécanique des minerais de Saint-Rémy-sur-Durolle	41
§ 4. — Essais préliminaires	42
§ 5. — Recherche d'une méthode applicable industriellement	46
§ 6. — Projet d'installation industrielle	50
§ 7. — Traitement chimique des concentrés	54

CHAPITRE II

§ 1. — Les minerais de Madagascar	61
§ 2. — Gisements	61
§ 3. — Recherches sur les minerais de Vananinkarena	63
§ 4. — Traitement chimique des concentrés	68
§ 5. — Projet de traitement industriel	69
§ 6. — Recherches sur les minerais primaires	71
§ 7. — Traitement des bétafites et des euxénites	72
RÉSUMÉ DE LA DEUXIÈME PARTIE	93

Troisième Partie

Recherches sur une relation entre certains constituants des minerais primaires de Madagascar	97
Les niobates d'urane de Madagascar	99
RÉSUMÉ DE LA TROISIÈME PARTIE	121
CONCLUSIONS	123

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

PHOSPHORESCENCE CATHODIQUE DES TERRES RARES

Vu et approuvé :

Paris, le 9 juillet 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

